

**VŠB – Technická univerzita Ostrava**

**Univerzitní studijní programy**

**Nanotechnologie**

**Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich  
charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil**

**Preparation of polyaniline thin films on glass  
substrates and their characterization using atomic  
force microscopy**

**Student:**

**Bc. Petra Vilímová**

**Vedoucí diplomové práce:**

**Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.**

**Ostrava 2014**

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Petra Vilímová**  
Studijní program: N3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie  
Téma: **Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil**  
**Preparation of polyaniline thin films on glass substrates and their characterization using atomic force microscopy**

### Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je připravit vrstvy polyanilinu na skleněném substrátu a následně je charakterizovat metodou mikroskopie atomárních sil.

Teoretická část zahrnuje vypracování literární rešerše v těchto oblastech:

1. Vodivé polymery.
2. Polyanilín (vlastnosti, využití).
3. Využití AFM pro charakterizaci vrstev vodivých polymerů.

Praktická část zahrnuje provedení následujících experimentů:

1. Příprava vrstev polyanilinu na skle.
2. Charakterizace morfologie připravených vrstev metodou AFM.
3. Měření tloušťek polyanilinových vrstev pomocí AFM.
4. Využití bodové spektroskopie pro měření adhezních sil.

### Seznam doporučené odborné literatury:

MEYER Ernst, HUG Hans J a Roland BENNEWITS. Scanning probe microscopy: the lab on a tip. Berlin: Springer, 2004, 210 s. ISBN 35-404-3180-2.

SAPURINA, I., STEJSKAL, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. Polymer International, 2008, vol. 57, p. 1295–1325.


TOKARSKÝ J., KULHÁNKOVÁ L., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ K., PEIKERTOVÁ P., SVATUŠKA J., STÝSKALA V., MATĚJKA V., VAŠÍNEK V., CAPKOVÁ P. Monitoring the conductivity and optical homogeneity during the growth of PANI thin films. Thin Solid Films, 2013, vol. 537, p. 58–64.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.**

Datum zadání: 15.11.2013

Datum odevzdání: 15.05.2014

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
vedoucí katedry



  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.  
průrektor pro studium

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil“ vypracovala zcela samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a že všechny použité podklady a literární zdroje jsem správně a úplně citovala.

V Ostravě

.....

.....

Bc. Petra Vilímová

## Prohlášení o využití výsledků mé práce

Prohlašuji, že

- byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě

.....

.....

Bc. Petra Vilímová

Adresa trvalého pobytu: Bukovanského 823/14, 710 00, Ostrava - Slezská Ostrava



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

## Bibliografická citace

VILÍMOVÁ, Petra Bc. *Příprava polyanilinových vrstev na skleněném substrátu a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil*. Ostrava, 2014. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.

## Poděkování

Tato práce byla vypracována s podporou projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Za ochotu, trpělivost, věnovaný čas při řešení zadané problematiky a příkladné vedení mé diplomové práce bych chtěla poděkovat především Ing. Jonáši Tokarskému, Ph.D. a doc. Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D., dále za podporu během studia zejména své rodině a také kamarádům.

## ABSTRAKT

Diplomová práce popisuje přípravu polyanilinových (PANI) vrstev na skleněném substrátu přichystaných in-situ polymerizací anilinu smícháním dvou reakčních roztoků a jejich následnou charakterizaci mikroskopií atomárních sil (AFM). V závislosti na době setrvání skleněného substrátu v reakční směsi byla pomocí AFM určena morfologie, drsnost, a tloušťka vytvořených vrstev a taktéž měřena jejich adheze ke zlatu a křemíku. Díky této mikroskopické technice lze velmi dobře pozorovat jednotlivé kroky při vytváření samotných PANI tenkých vrstev, tj. růst a zaoblování zrn, zaplňování mezer mezi nimi a tvorba souvislého filmu. Jak charakterizace samotného povrchu PANI vrstev, tak určení adheze neboli přilnavosti k různým materiálům má velký vliv pro jejich další využití a aplikace.

**Klíčová slova:** vodivé polymery, polyanilin, tenké vrstvy, mikroskopie atomárních sil

## ABSTRACT

This thesis describes the preparation of polyaniline (PANI) thin layers prepared on the glass substrate by in-situ polymerization of aniline by mixing two solutions and characterization of such prepared films by atomic force microscopy (AFM). Depending on the deposition time (i.e. the immersion of the glass slide in the reaction mixture), morphology, surface roughness and thickness of the formed layers were determined by AFM. Adhesion to gold and silicon was also measured. Using this microscopic technique the single steps of creating the PANI thin layers, i.e. growth and rounding of grains, filling gaps between them and the formation of a continuous film can be very well observed. Surface characterization of PANI layers as well as the determination of their adhesion, has a great influence on their further use and application.

**Key words:** conducting polymers, polyaniline, thin layers, atomic force microscopy

# OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZNAČEK A SYMBOLŮ .....	10
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	11
SEZNAM TABULEK A GRAFŮ .....	14
<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>15</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 VODIVÉ POLYMERY .....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Historie.....	16
2.1.2 Charakterizace vodivosti, dopování.....	17
2.1.3 Syntéza .....	20
<b>2.2 VODIVÝ POLYANILIN.....</b>	<b>22</b>
2.2.1 Formy polynilinu.....	22
2.2.2 Příprava polynilinu.....	23
2.2.3 Morfologie.....	26
2.2.4 Aplikace .....	29
2.2.5 Kompozitní PANI.....	30
<b>2.3 VYUŽITÍ SPM PRO STUDIUM VODIVÝCH POLYMERŮ .....</b>	<b>33</b>
2.3.1 Konstrukce SPM mikroskopu .....	33
2.3.2 Skenovací tunelovací mikroskopie .....	35
2.3.3 Mikroskopie atomárních sil .....	36
2.3.3.1 Princip měření .....	37
2.3.3.2 Hroty a raménka pro AFM .....	40
2.3.3.3 Spektroskopie sil a měření adheze.....	41
2.3.3.4 Morfologie povrchu.....	43
2.3.3.5 Drsnost a tloušťka vrstev.....	44
2.3.3.6 Měření elektrických vlastností .....	45
2.3.3.7 Artefakty měření .....	46



<b>3</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ PANI NA SKLENĚNÉM SUBSTRÁTU.....</b>	<b>48</b>
3.1.1	Charakterizace použitých materiálů.....	48
3.1.2	Příprava polymerizačních roztoků.....	49
3.1.3	Příprava vrstev PANI na skleněném substrátu.....	49
3.1.4	Vodivost PANI vrstev .....	50
<b>3.2</b>	<b>CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH VRSTEV POMOCÍ AFM.....</b>	<b>51</b>
3.2.1	Úprava vzorku pro měření pomocí AFM .....	51
3.2.2	Použitý přístroj.....	51
3.2.3	Nastavení měření a měřicího přístroje.....	52
3.2.4	Charakterizace morfologie.....	53
3.2.5	Určení drsnosti .....	57
3.2.6	Měření tloušťky vrstev .....	59
3.2.6.1	Výpočet tloušťky PANI vrstev .....	59
3.2.6.2	Snímky přechodů mezi sklem a PANI vrstvou .....	63
3.2.7	Měření adheze .....	66
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ODKAZŮ .....</b>	<b>75</b>

## **Seznam použitých značek a symbolů**

2D - dvoudimenzionální

3D - trojdimenzionální

AFM – atomic force microscopy – mikroskopie atomárních sil

AO7 – acid oranž 7

CPN - Clay-Polymer Nanocomposite – jíl/polymer nanokompozit

ITO – elektroda z oxidu titaničitého dopovaného indiem

M – mol/l – jednotka molární koncentrace

PANI – polyanilin

PANICN - Polyaniline-Clay Nanocomposite – polyanilin/jíl nanokompozit

SPM – scanning probe microscopy – mikroskopie skenující sondou

STM – scanning tunneling microscopy – skenovací tunelovací mikroskopie

## Seznam obrázků

Obr. 1 Vodivé polymery [1] .....	16
Obr. 2 Srovnání vodivosti organických polymerů s vybranými anorganickými látkami [1]...	18
Obr. 3 Vznik polaronu, bipolaronu a bipolaronových pásů mezi vodivostním a valenčním pásem vodivého polymeru [4].....	19
Obr. 4 Vznik polaronu a následně bipolaronu, upraveno podle [3] .....	19
Obr. 5 Schéma tříelektrodového zapojení v roztoku pro elektrochemickou přípravu vodivého polymeru, upraveno podle [3] .....	21
Obr. 6 Koloidní disperze vodivého polymeru [5] .....	21
Obr. 7 Reakce mezi jednotlivými formami PANI [1] .....	23
Obr. 8 Reakce, při níž dochází ke vzniku vodivého PANI, upraveno podle [6].....	24
Obr. 9 Oxidace neutrální molekuly anilinu [6] .....	24
Obr. 10 Příprava vodivého PANI, a) závislost pH a teploty (°C) na čase (min), b) schéma reakce, vznik vedlejších produktů a vodivého PANI, upraveno podle [6] .....	26
Obr. 11 SEM snímek vodivého PANI, a) granule, b) nanovlákná [6] .....	27
Obr. 12 SEM snímky nanotrubiček vodivého PANI, a) se zrnitou strukturou, b) s kompaktní strukturou [6].....	28
Obr. 13 SEM snímek koloidních částic vodivého PANI [6].....	28
Obr. 14 Elektronická zařízení založená na vodivých polymerech vytvořené společností PolyIC, a) tištěné organické polymerní fotočlánky, b) míli dlouhé ohebné tištěné polymerní logické obvody pro radiofrekvenční identifikační (RFID) čipy [9] .....	29
Obr. 15 SEM obrazy kompozitů PANI-MMT [14].....	32
Obr. 16 Schéma zapojení a nezbytných součástí mikroskopu atomárních sil, upraveno podle [17] .....	34
Obr. 17 Sonda s raménkem a hrotem [18] .....	34
Obr. 18 Křivka závislosti působící síly na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku, upraveno podle [15] .....	37
Obr. 19 Módy měření AFM, a) kontaktní, b) semikontaktní, c) nekontaktní, upraveno podle [19] .....	38
Obr. 20 Posunutí rezonanční frekvence raménka při měření v nekontaktním módu [15] .....	39
Obr. 21 Raménko s hrotem pro měření v nekontaktním módu [18] .....	40

Obr. 22 Průběh měření adheze, a) adhezní křivka – závislost působící síly na prodloužení piezokeramiky, b) obrazové znázornění ohnutí raménka v závislosti na působení síly mezi hrotem a povrchem vzorku, upraven podle [22] .....	42
Obr. 23 Adhezní křivka křemíkového hrotu na křemíkovém substrátu (modrá křivka – <i>pull-on</i> - přibližování hrotu, červená křivka – <i>pull-off</i> - oddalování hrotu), upraveno podle [20] .....	43
Obr. 24 Strukturní vzorec anilinu.....	48
Obr. 25 Mikroskop STM SOLVER NEXT ruské firmy NT-MDT [30].....	51
Obr. 26 AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._10, 5x5μm, a) 2D, b) 3D.....	54
Obr. 27 AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._10, 2x2μm, a) 2D, b) 3D.....	55
Obr. 28 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._10, 1x1μm .....	55
Obr. 29 AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._20, 5x5μm, a) 2D, b) 3D.....	56
Obr. 30 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._20, 2x2μm .....	56
Obr. 31 AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._30, 5x5μm, a) 2D, b) 3D.....	57
Obr. 32 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI_7.10._30, 2x2μm .....	57
Obr. 33 Profily drsnosti vrstev PANI, a) PANI_7.10._10, b) PANI_7.10._20, c) PANI_7.10._30 .....	58
Obr. 34 AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._20, a) 2D obraz, 5x5μm, b) profil přechodu .....	59
Obr. 35 Mapování transmitance pro $\lambda = 420 \text{ nm}$ vrstev PANI pro různé depoziční časy, upraveno podle [28] .....	62
Obr. 36 AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._10, 5x5μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz.....	63
Obr. 37 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._10, 5x5μm.....	63
Obr. 38 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_12.3._10, 10x10μm.....	63
Obr. 39 AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._20, 5x5μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz.....	64
Obr. 40 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._20, 5x5μm.....	64
Obr. 41 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_12.3._20, 10x10μm.....	64
Obr. 42 AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._30, 4,9x4,9μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz.....	65
Obr. 43 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_7.10._30, 4,9x4,9μm.....	65
Obr. 44 AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI_12.3._30, 10x10μm.....	65
Obr. 45 Určení reálné hodnoty tuhosti raménka z jeho naměřené rezonanční frekvence, délky, šířky a teploty uvnitř mikroskopu .....	67

Obr. 46 Ukázka částečného AFM obrazu pořízeného v kontaktním režimu, a) PANI_12.3._10, b) čistá skleněná podložka.....	69
Obr. 47 Ukázka měření adhezních sil pro vrstvu PANI_12.3._10.....	69
Obr. 48 a) Pull-off křivka vrstvy PANI_12.3._10, b) určení adhezních sil z kolmé vzdálenosti mezi přímkami p1 a p2.....	70
Obr. 49 Meniskus vodní vrstvy naadsorbované na povrchu vzorku během a) přibližování a b) oddalování hrotu od povrchu, $D$ je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem, $\theta$ je kontaktní úhel mezi vrstvou vody a hrotem, upraveno podle [32].....	72

## Seznam tabulek

Tab. 1 Naměřené hodnoty vodivosti PANI vrstev (podle [28]) .....	50
Tab. 2 Základní parametry ramének pro měření morfologie a drsnosti PANI vrstev .....	53
Tab. 3 Hodnoty drsností a další statické veličiny vrstev PANI_7.10._T .....	59
Tab. 4 Tabulka naměřených hodnot pro vrstvy PANI_D_10 a PANI_D_20 .....	61
Tab. 5 Tabulka naměřených hodnot pro vrstvy PANI_D_30 .....	62
Tab. 6 Parametry ramének použitých pro měření adheze PANI vrstev v kontaktním módu..	66
Tab. 7 Reálné hodnoty tuhosti ramének .....	67
Tab. 8 Poloměry křivosti použitých hrotů .....	68
Tab. 9 Naměřené adhezni síly pro vzorky PANI_12.3._T .....	71
Tab. 10 Naměřené adhezni síly pro čisté a použité sondy na čisté skleněné podložce .....	71

## Seznam grafů

Graf 1 XY bodový graf profilu vrstvy PANI_12.3._10 .....	60
Graf 2 Rozdělení grafu profilu vrstvy PANI_12.3._10 na dvě části a jejich proložení přímkami p1 a p2 .....	61
Graf 3 Typická adhezni křivka pro hrot pokrytý zlatou vrstvou a vrstvu PANI_12.3._10 .....	70

# 1 ÚVOD

Polymerní materiály se dnes vyskytují prakticky všude. Staly se nezbytnou součástí jak průmyslu, tak i běžného života a jen stěží si bez nich náš život dovedeme představit. Získaly si své pevné místo především díky svým vlastnostem, jako je např. vysoká pevnost spojená s nízkou hmotností, čehož se využívá zejména u kompozitních materiálů používaných ve stavebnictví či strojírenství. V nedávné době byla u některých polymerů objevena další, zajímavá vlastnost, a to vodivost, umožňující jejich využití taktéž v elektrotechnice. Paradoxně s vědomím, že většina hojně využívaných polymerů je známa jako velmi dobré izolátory a nevodiče.

Teoretická část mé diplomové práce se zabývá popisem vlastností, přípravy a použití vodivých polymerů, jež byly poprvé syntetizovány v polovině 70. let 20. století jako zcela nové materiály. Spojovaly elektrické a optické vlastnosti podobné kovům a anorganickým polovodičům s vlastnostmi konvenčních polymerů, jako je snadná syntéza a určitá flexibilita.

Další kapitola je věnována jednomu z nejvýznamnějších vodivých polymerů, a to polyanilinu (PANI). Připravuje se chemickou nebo elektrochemickou oxidací anilinu a může se vyskytovat v různých tvarech a formách s odlišnými chemickými a fyzikálními charakteristikami. Díky svým specifickým vlastnostem nachází uplatnění v celé řadě průmyslových odvětví od kondenzátorů přes senzory až po inhibitory koroze.

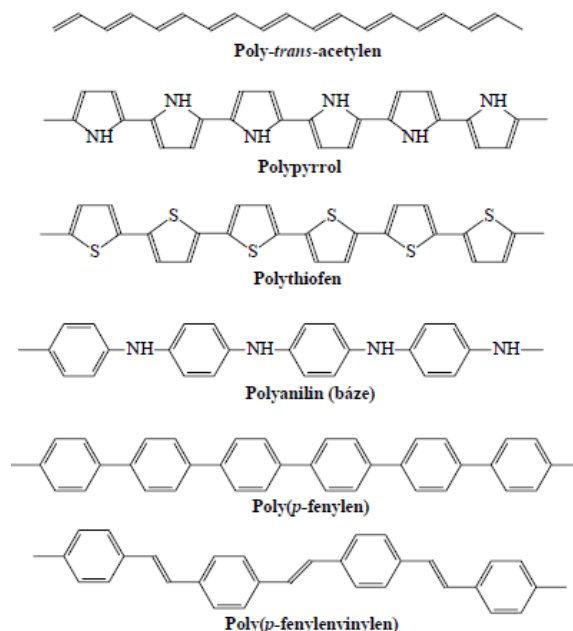
Poslední část teorie popisuje soubor experimentálních metod sloužících pro charakterizaci různých materiálů, tj. mikroskopii skenující sondou se zaměřením na jednu z nich nejpoužívanějších, a to mikroskopii atomárních sil.

Praktická část se zaměřuje na chemickou přípravu polyanilinových vrstev na skleněném substrátu, které vznikaly oxidací anilinu smícháním dvou připravených reakčních roztoků. Jednotlivá sklíčka byla z roztoků vytahována po určité (depoziční) době a pomocí mikroskopie atomárních sil se hodnotil vliv depozičního času na morfologii, drsnost, zrnitost a tloušťku jednotlivých vrstev. Dále byla hodnocena adheze polyanilinových vrstev k různým materiálům, v tomto případě ke zlatu a křemíku.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 VODIVÉ POLYMERY

Polymery jsou přírodní nebo syntetické makromolekulární látky, které se skládají z dlouhých řetězců opakujících se konstitučních jednotek. Většina známých polymerů, jako je např. polyethylen či polyvinylchlorid, nevykazují vodivost a nachází uplatnění jako výborné elektrické izolanty. Avšak vyskytují se i takové polymery, konjugované, jež vodivé být mohou a jsou charakteristické vlastní elektrickou vodivostí. Do této skupiny polymerů se řadí zejména strukturně nejjednodušší polyacetylen, dále polypyrrol, polythiofen, polyfenylen, poly(p-fenyl)vinylen a také hlavně polyanilin (Obr. 1) [1].



**Obr. 1** Vodivé polymery [1]

#### 2.1.1 Historie

Historie vodivých polymerů se datuje od konce 70. let 20. století, kdy byl japonským vědcem Hidekim Shirakawou uskutečněn první důležitý objev, a to extrémně vysoké vodivosti polyacetylenu, necyklického polyenu [1]. Takto vysoké vodivosti bylo dosaženo pomocí jeho modifikace jódem. Byl-li polyacetylenový film vystaven působení pár jodidu, vzrostla jeho vodivost z původních  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup> (pro trans formu) na 3800 S.m<sup>-1</sup>. I přes velkou vodivost byla však stabilita dopovaného polyacetylyenu velkým problémem omezující



jeho využití. Z tohoto důvodu se pozornost přenesla na další dva nejčastěji studované stabilnější polymery - polyanilin a polypyrrol. Jednalo se o cyklické polyeny, jejichž teplotní stabilitu zajišťovala právě přítomnost aromatického kruhu. Avšak jejich vodivost rovněž nebyla srovnatelná s kovovými vodiči, ovšem na druhou stranu vykazovaly jinou, zajímavější, vlastnost, a to schopnost měnit svou vodivost v závislosti na působení podmínek vnějšího prostředí [1, 2, 3].

### 2.1.2 Charakterizace vodivosti, dopování

Jak již bylo zmíněno v kap. 2.1, jedná se polymery tzv. konjugované, jejichž systém je tvořen konjugovanými dvojnými vazbami. Jejich struktura obsahuje pravidelně se střídající jednoduché vazby, jež jsou tvořeny jednou vazbou  $\sigma$ , vznikající z překryvu atomových orbitalů na spojnici jader, a dále z dvojné  $sp^2$  hybridizované vazby tvořené jednou vazbou  $\sigma$  a jednou vazbou  $\pi$ , u které dochází k bočnímu překryvu  $p$  – orbitalů, tj. mimo spojnici jader. Planární struktura těchto polymerů, maximalizující boční překryv  $\pi$  molekulových orbitalů a nemožnost otáčení molekuly kolem dvojné vazby, je rozhodující pro jejich kovové vlastnosti a vodivost [3].

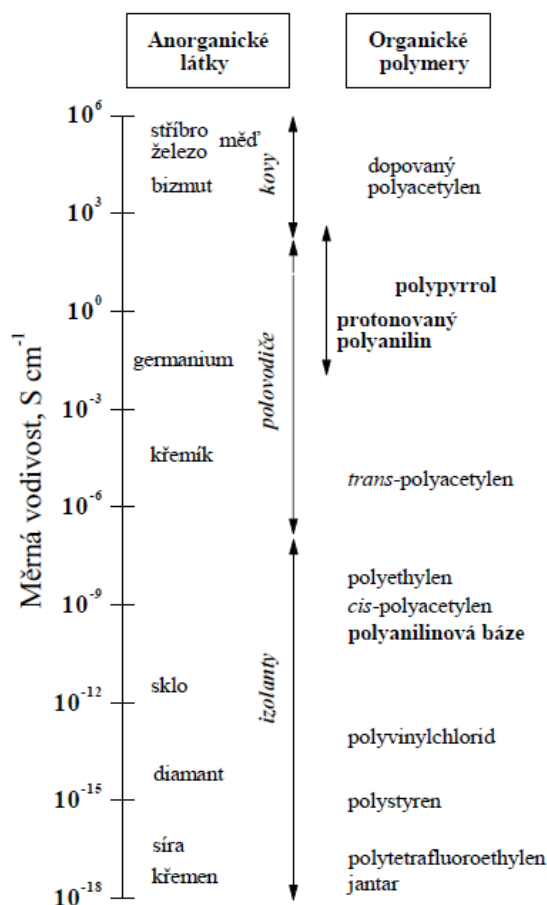
Elektrony  $\pi$  vazeb jsou delokalizovány a umožňují přenos náboje podél celé struktury (kostry) polymeru, včetně přilehlých řetězců. Avšak delokalizace je omezena jak poruchami, tak coulombickými interakcemi mezi elektrony a dírami, což u těchto materiálů způsobuje velmi nízkou vodivost, cca  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ , a vykazují izolační vlastnosti. Proto se ke zvýšení počtu pohyblivých nosičů náboje, které transport po konjugovaném řetězci zprostředkovávají, využívá podobně jako u klasických polovodičů tzv. dopování. U obou druhů polovodičů, jak organických, tak anorganických, hraje významnou roli typ a koncentrace dopující látky. U anorganických polovodičů je vodivost významně ovlivněna již při nízkých koncentracích, na rozdíl od vodivých polymerů, kde koncentrace dopující látky musí dosahovat řádově mnohem vyšších hodnot [1, 3].

Elektrická vodivost (konduktance) vyjadřuje schopnost látky vést elektrický proud. Je určena jako převrácená hodnota elektrického odporu (rezistance) a udává se v jednotkách  $\Omega^{-1}$ , taky označovaných jako Siemens (S). Měrná vodivost (konduktivita) je analogicky definována jako převrácená hodnota měrného odporu (rezistivita), jež je číselně roven odporu daného materiálu o délce 1 m, průřezu  $1 \text{ mm}^2$  při měření probíhajícím za normálních

podmínek, tedy teplotě 20°C. Jednotka měrné vodivosti je Siemens na jednotku délky, nejčastěji  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Podle měrné vodivosti se látky dělí do tří skupin na izolátory s vodivostí menší než  $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , polovodiče s vodivostí v rozmezí  $10^{-8} - 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a vodiče s vodivostí vyšší než  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Měrný odpor je udáván pomocí materiálového odporu ( $R$ ), který je obvykle měřen využitím čtyřbodové (čtyřhrotové) techniky.

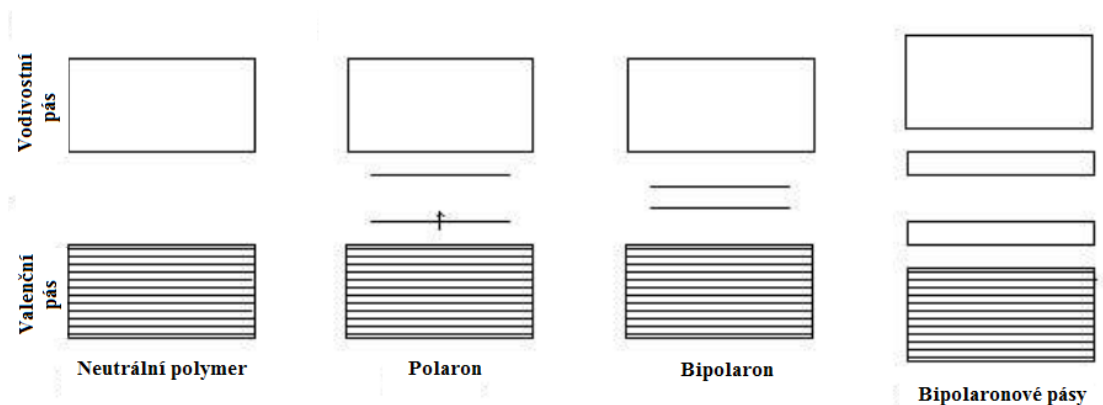
Jak je patrné z obrázku (Obr. 2), vodivost konjugovaných polymerů se pohybuje v řádech  $0,01 - 30 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , což je srovnatelné s polovodivým germaniem. Je tedy mnohem vyšší než vodivost běžných polymerů, avšak o mnoho řádů nižší ve srovnání s vodivými kovy jako je měď či stříbro [1].



**Obr. 2** Srovnání vodivosti organických polymerů s vybranými anorganickými látkami [1]

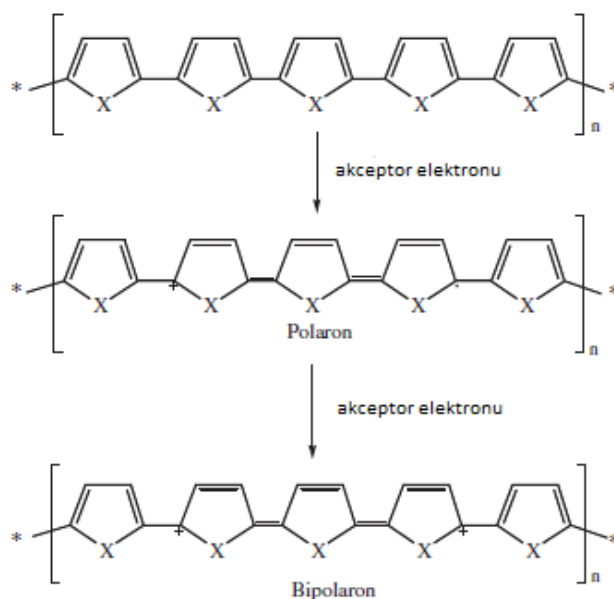
Jak již bylo zmíněno výše, vodivý polymer v neutrálním stavu vykazuje jen nízkou vodivost. Jeho pásová struktura je podobná intristickému (nedopovanému) polovodiči a mezera mezi valenčním a vodivostním pásem (pásem zakázaných energií) je 1,5 eV [4].

Jeho vodivé vlastnosti vznikají až během dopování, tzn. buď oxidací ( $p$  - dopování) nebo redukcí ( $n$  - dopování) jejich konjugovaného základu. Například během oxidace pyrrolu je z  $\pi$ -systému páteře polymeru odebrán elektron a dochází ke generaci volného radikálu a bezspínového kladného náboje. Tento pár se označuje také jako tzv. polaron a vytváří nové lokalizované elektronové stavy mezi vodivostním a valenčním pásem (Obr. 3) [4].



**Obr. 3** Vznik polaronu, bipolaronu a bipolaronových pásů mezi vodivostním a valenčním pásem vodivého polymeru [4]

Dojde-li k odstranění dalšího elektronu z již vzniklého polaronu, polymer přechází do energeticky mnohem přijatelnějšího stavu, což vede ke vzniku bipolaronu a bipolaronových pásů (Obr. 4) [3].



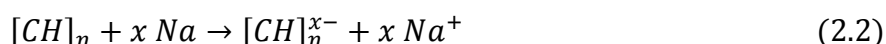
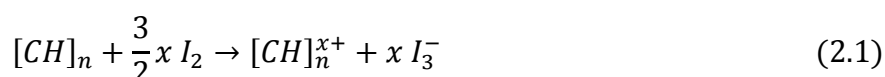
**Obr. 4** Vznik polaronu a následně bipolaronu, upraveno podle [3]

### 2.1.3 Syntéza

Dopování vodivých polymerů probíhá buď chemicky (reakcí s daným chemickým činidlem) nebo elektrochemicky (elektrochemickými reakcemi).

Mezi chemické metody syntézy se řadí polykondenzace (polymerace po kroku) nebo polyadice (řetězová polymerace). Na rozdíl od polyadice, polykondenzace probíhá za současného odštěpování nízkomolekulárních produktů, jako je např. kyselina chlorovodíková nebo voda [3].

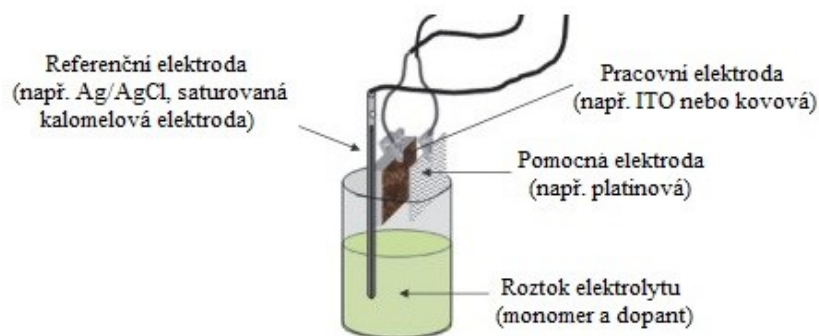
Při chemickém dopování dochází k oxidaci/redukci vodivého polymeru způsobenou jeho expozicí různým oxidačním/redukčním činidlům, především sloučenin halogenů (kyselina chlorovodíková, fluorovodíková apod.), co se oxidace týká (rovnice 2.1), a v případě redukce alkalickým kovům (rovnice 2.2) [4].



Z hlediska efektivnosti je příprava vodivých polymerů touto cestou velmi přijatelná, avšak co se týče kvantitativní reprodukovatelnosti, nastává určitý problém.

Alternativní elektrochemické metody přípravy těchto materiálů poskytují určité výhody. Jsou relativně jednoduché a zejména dovoluje „doladění“ dopační úrovně změnou rozdílu elektrického potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Na rozdíl od chemických syntéz umožňuje elektrochemická depozice přípravu filmů vodivých polymerů přímo na vodivém substrátu a změnou náboje, procházejícího skrze elektrochemickou celu, vzniká možnost kontroly tloušťky filmu přímo při jeho růstu.

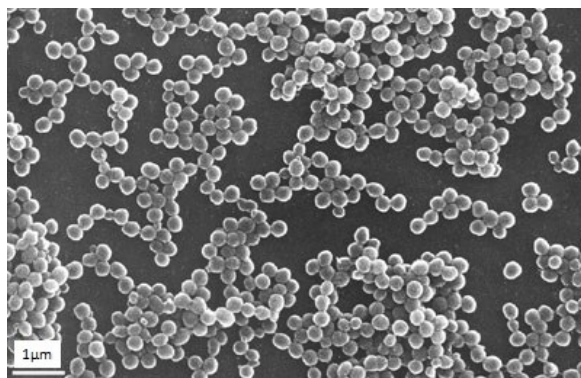
Elektrochemická příprava vodivých polymerů se datuje od roku 1968, kdy ve vodném roztoku pyrrolu a kyseliny sírové byla na platinové elektrodě vysrážena „pyrrolová čern“ [3]. V současnosti se elektrochemická polymerace provádí pomocí zapojení tří elektrod (pracovní, pomocné a referenční) v roztoku monomeru s vhodným rozpouštědlem a elektrolytem (dopantem) (Obr. 5) [3].



**Obr. 5** Schéma tříelektrodeového zapojení v roztoku pro elektrochemickou přípravu vodivého polymeru, upraveno podle [3]

Proud prochází roztokem a k elektrodopozici dochází na pozitivně nabitě pracovní elektrodě nebo anodě. Monomery na povrchu pracovní elektrody podléhají oxidaci a vytváří radikálové kationty, jež reakcí s dalšími monomery či radikálovými ionty poskytují nerozpustné řetězce polymeru. Struktura (tloušťka a topografie), mechanické vlastnosti a vodivost vzniklého polymeru jsou podmíněny působením vnějších podmínek, jako je depoziční čas, teplota, systém rozpouštědlo - elektrolyty - elektrodový systém a depoziční náboj [3].

Ve srovnání s jinými polymerními materiály jsou vodivé polymery obtížně zpracovatelné a v běžných rozpouštědlech se nerozpouštějí. Není možnost je převést do taveniny a manipulace s rozpouštědly, jako je např. koncentrovaná kyselina sírová, je velmi technicky obtížná. Vývoj a použití vhodných koloidních disperzí (Obr. 6), jež jsou analogií polymerních latexů, by mohlo být vhodnou alternativou pro některé aplikace s další možností jejich využití pro přípravu vodivých filmů [5].



**Obr. 6** Koloidní disperze vodivého polymeru [5]

## 2.2 VODIVÝ POLYANILIN

Polyanilin neboli PANI (z angl. Polyaniline) se řadí mezi jeden z nejstarších syntetických polymerů, jenž se připravuje oxidací monomerních jednotek anilinu.

Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga poprvé syntetizován německým chemikem Unverdorbenem již v roce 1826. O necelých 15 let později, v roce 1840, byly při výzkumu anilinu popsány zelené oxidační produkty, v dnešní době již známé formy PANI. Další známé modifikace, tentokrát modrého zbarvení typického pro PANI bázi, byly získány v roce 1862 britským profesorem chemie Lethebym. Ten při toxikologické identifikaci provedl první elektrochemickou oxidaci anilinu, ve výsledku vedoucí k alkalizaci a zisku zmíněných typicky modrých produktů [6].

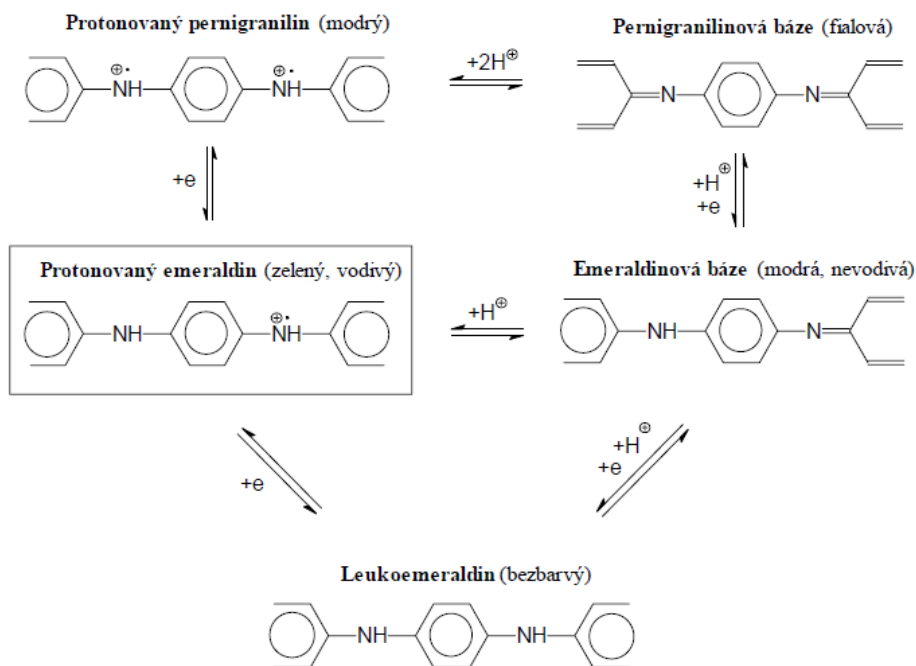
V roce 1910 byla pro oxidační formu anilinu navržena struktura oktameru. Až o několik desítek let později bylo prokázáno, že anilinové řetězce jsou složeny ze stovek monomerních jednotek, čímž se dokázala jeho polymerní struktura [6].

### 2.2.1 Formy polynilinu

V závislosti na stupni oxidace či protonace se PANI vyskytuje v několika formách, které se získávají odebráním či dodáváním elektronů chemickou nebo elektrochemickou reakcí. V současnosti jsou pro jednotlivé typy oxidačních forem PANI používány názvy jako leukomeraldin, pernigranilin či emeraldin (z angl. emerald) vycházející často z jejich zbarvení (emerald – smaragd - zelený).

V podstatě je PANI složen ze dvou jednotek, a to benzendiaminu, jenž je redukován, a chinoniminu, podléhajícímu oxidaci. Různé PANI formy se od sebe liší zejména strukturou, tj. opakováním těchto dvou základních stavebních jednotek. Leukoemeraldinovaná forma je zcela redukována, pernigranilinová oxidována a emeraldinová z jedné poloviny redukována a z druhé oxidována (Obr. 7).

Dále se pak od sebe odlišují také svou stabilitou, elektrickými vlastnostmi a zbarvením. Poslední zmíněná vlastnost indikuje přechod mezi vodivou zelenou a nevodivou modrou formou. K této změně dochází při pH 5 – 6 [6, 7].



**Obr. 7** Reakce mezi jednotlivými formami PANI [1]

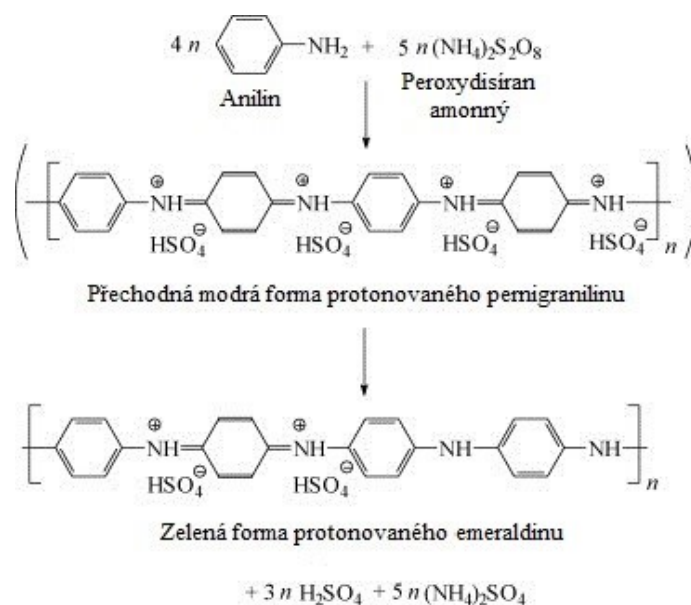
Co se následné aplikace týče, nejvýznamnější z těchto forem je emeraldin, jenž se může vyskytovat ve formě vodivé (protonované), nazývané jako emeraldinová sůl, nebo neutrální, též známé pod názvem emeraldinová báze. V emeraldinové soli dochází k pravidelnému střídání atomů dusíku s nábojem a bez náboje, což ve výsledku umožňuje transport elektronu podél řetězce a způsobuje vodivost pohybující se v řádech  $10^1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Bázi oproti soli chybí na řetězci náboj a tato forma je izolantem s vodivostí menší než  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ . Za určitých okolností, např. dopováním, lze i u této formy vodivosti dosáhnout [7, 8].

### 2.2.2 Příprava polynilinu

Jedním z hlavních důvodů rostoucího zájmu o PANI je nejen jeho struktura a vlastnosti, ale také jednoduchost přípravy a stabilita výsledných produktů.

Jak již bylo zmíněno, nejčastější příprava PANI je chemická oxidace anilinu nebo jeho solí (např. anilin hydrochloridu, anilin sulfátu). Může probíhat jak v kyselém, tak alkalickém prostředí. Vodivý PANI se však obvykle připravuje v kyselém roztoku, tj. v roztocích silných

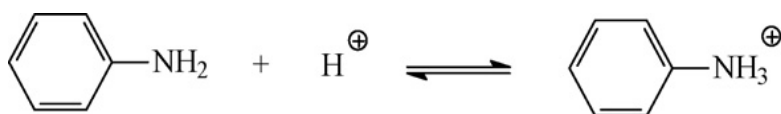
kyselin, za použití běžných oxidačních činidel, především peroxodisíranu amonného (APS - z angl. Ammonium PerSulfate) (Obr. 8). Reakce probíhá za normálních podmínek na vzduchu v otevřené nádobě bez nutnosti zahřívání či promíchávání. Výsledný produkt se pak získává filtrací [1, 6].



**Obr. 8** Reakce, při níž dochází ke vzniku vodivého PANI, upraveno podle [6]

Během oxidace dochází k párování anilिनových molekul za vzniku oligomerů a polymerních struktur, přičemž jsou uvolňovány vodíkové atomy, sloužící ke vzniku kyseliny sírové jako vedlejšího produktu. Hodnota pH celého polymeračního roztoku se tedy v průběhu reakce snižuje.

V závislosti na tom, v jak kyselém prostředí PANI vzniká, se poměr neutrálních molekul anilinu a jeho kationtů liší. Při pH = 4,6 existují ve stejném poměru. Při pH vyšším dominují neutrální molekuly anilinu, kationty naopak při hodnotách pH nižších. Tyto dva druhy částic anilinu se od sebe liší zejména svou reaktivitou. Neutrální molekuly anilinu mají nižší oxidační potenciál a jejich oxidace tedy bude probíhat snadněji než v případě kationtů (Obr. 9) [6].



**Obr. 9** Oxidace neutrální molekuly anilinu [6]



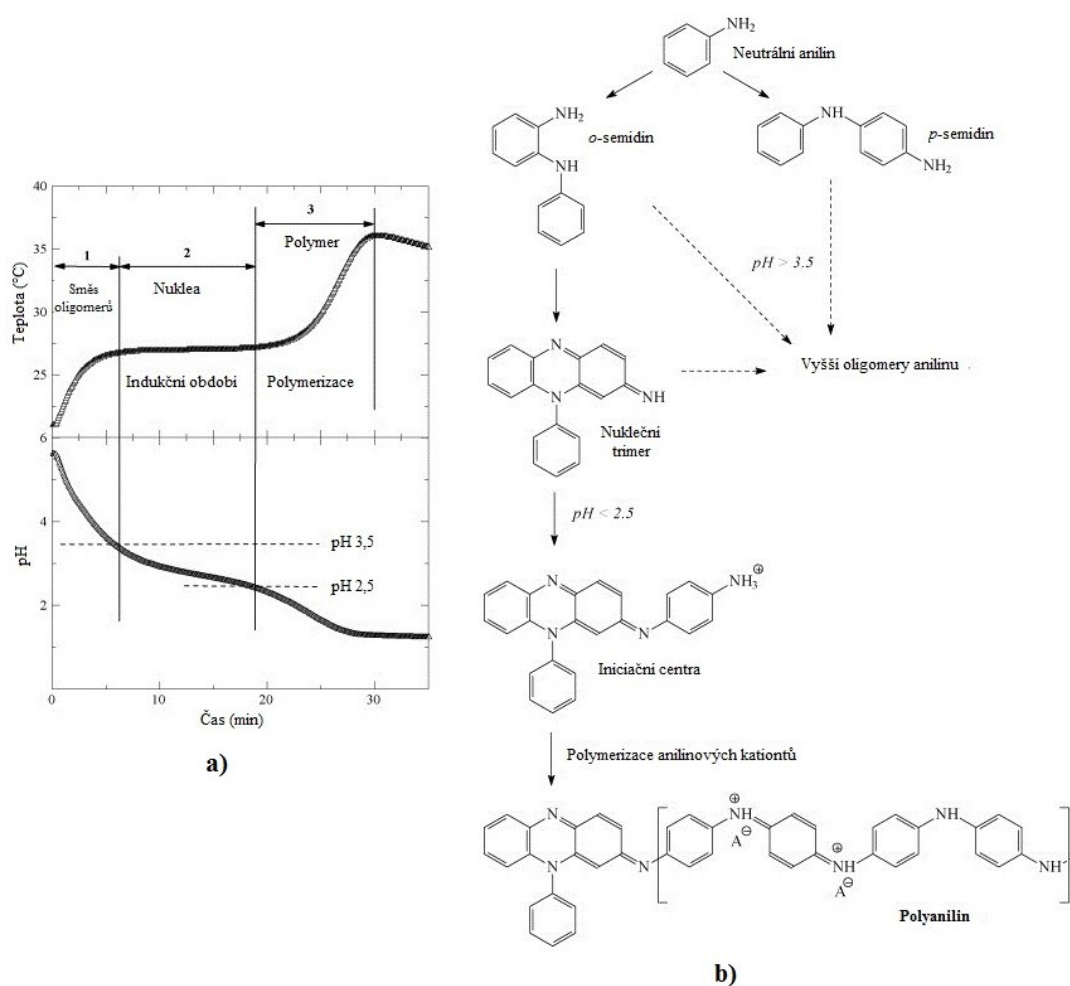
Při změně pH roztoku a zároveň i jeho kyselosti se objevují různé typy oxidace. Zjednodušeně, kdyby oxidace anilinu započala ve vodě, tj. díky přítomnosti APS jen ve velmi mírně kyselém prostředí, jednalo by se o rozdělení do tří níže zmíněných oxidačních fází s ohledem na druh oxidované částice a výsledného produktu celé oxidace (Obr. 10).

V počátku první fáze, při níž se pH pohybuje nad hodnotou 3,5, dochází k rychlé exotermické oxidaci neutrálních molekul, která se vyznačuje okamžitým nárůstem teploty a tomu odpovídajícimu poklesu pH (Obr. 10). Teplota se ustálí na dané hodnotě právě tehdy, dominují-li v roztoku méně reaktivní anilinové kationty. Je vytvořena směs nevodivých oligomerů zahrnující *o*- a *p*-semidiny (2- a 4-aminodifenylaminy) a ostatní anilinové di a trimery, jež jsou jen slabě rozpustné a vytváří krystaly. Povrch takto vzniklých krystalů reaguje s APS za vzniku větších oligomerů složených z desítek konstitučních jednotek anilinu. V této fázi oxidace se uplatňují především reakce jako je sulfonace, hydrolýza či „zesíťování“, a přítomné oligomery obsahují kromě atomů uhlíku a dusíku také kyslík a síru.

V rozmezí hodnot pH 3,5 – 2,5 probíhá tzv. indukční období (Obr. 10), během něhož se teplota téměř nemění. Oxidace stále pokračuje, což indikuje nadále mírně klesající pH prostředí. Počet neutrálních molekul anilinu je pořád nízký, avšak díky své reaktivitě podléhají oxidaci větší měrou než kationty. Dochází k vytvoření krátkých oligomerů na úrovni trimerů, jež už se dále nezvětšují a slouží jako zárodky pro vznik PANI. Tato fáze oxidace je pozorována také u elektrochemické oxidace anilinu.

Rychlá polymerace anilinových kationtů je pozorována až ve třetí fázi oxidace, kdy pH dosahuje hodnot menších než 2,5. Je pozorováno typicky modré zbarvení protonovaného pernigranilinu a díky masivní generaci protonů způsobenou spojováním anilinu do řetězců PANI, teplota strmě narůstá (Obr. 10). Výsledný produkt celé oxidace anilinu ve vodě je tedy směs jak oligomerních, tak polymerních molekul.

V závislosti na vnějších podmínkách se okrajové hodnoty pH 3,5 a 2,5 mohou mírně lišit v rozmezí  $\pm 0,5$  [6].



**Obr. 10** Příprava vodivého PANI, a) závislost pH a teploty (°C) na čase (min), b) schéma reakce, vznik vedlejších produktů a vodivého PANI, upraveno podle [6]

Délka posledních dvou fází se mění vlivem působení vnějších (experimentálních) podmínek. V tomto případě má největší význam počáteční teplota oxidace. Je-li tato hodnota nízká, indukční období se prodlužuje a exotermická polymerizace probíhá pomaleji. Produkty připravené za nízkých teplot mají vyšší molekulovou hmotnost a stupeň krystalinity. Co se týče kyselosti roztoku, obecně platí, že indukční období se zkracuje s vyšší koncentrací kyseliny a rychlost polymerizace se zvyšuje [6].

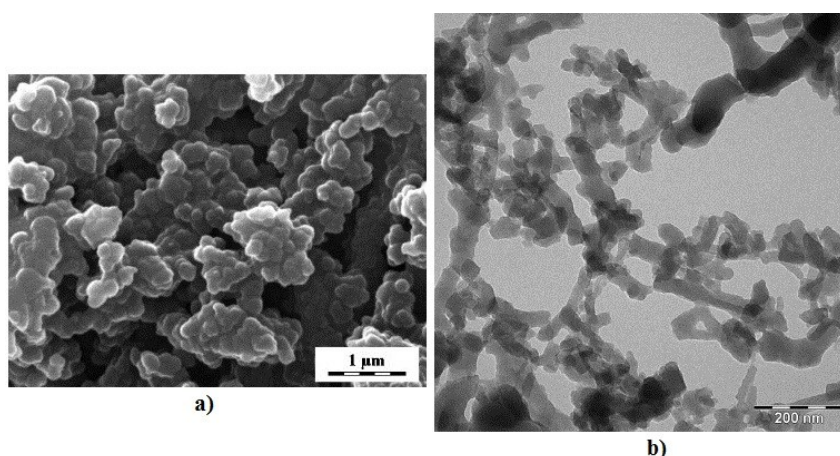
### 2.2.3 Morfologie

Změnou podmínek, při kterých polymerace probíhá, dochází ke vzniku různých morfologických forem PANI. Vznik nanostruktur tohoto polymeru je rozdělen do tří

navazujících kroků. V prvním dochází ke vzniku zárodků (nukleí), poté k jejich „sebeuspořádání“ nebo heterogennímu růstu způsobenému absorpcí na různých površích a rozhraních, a nakonec k samotnému růstu polyanilinového řetězce [1, 6].

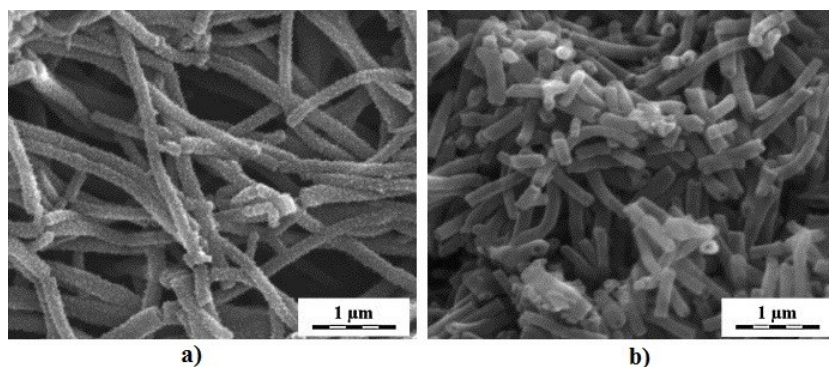
Jako nejčastěji se vyskytující morfologii PANI lze uvést granulární tvar (Obr. 11a), vytvářející se při standardní oxidaci, tj. za použití silných oxidačních činidel a vysoké koncentrace anilinu ve velmi kyselém prostředí při hodnotě pH menší než 2,5.

Mezi další často pozorovanou strukturu se řadí také nanovlákná. Nanovlákná PANI jsou objekty s typickým průměrem v rozmezí 20 - 100 nm, délkou dosahující až několika mikrometrů a mnohdy vytvářející sítě, různé svazky a podobné hierarchické struktury (Obr. 11b).



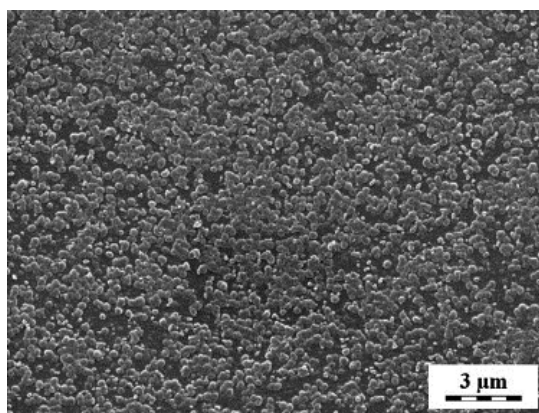
**Obr. 11** SEM snímek vodivého PANI, a) granule, b) nanovlákná [6]

Provádí-li se polymerace anilinu ve vodě či mírně kyselém prostředí kyseliny octové, lze získat PANI ve formě nanotrubiček o vnějším průměru 100 – 200 nm a délce v řádech mikrometrů (Obr. 12). Na rozdíl od nanovláken se nanotrubičky vyznačují přítomností vnitřní dutiny. Na obrázku níže je patrné, že stěny nanotrubiček mohou mít buď kompaktní (Obr. 12a), anebo zrnitou (Obr. 12b) morfologii [6].



**Obr. 12** SEM snímky nanotrubiček vodivého PANI, a) se zrnitou strukturou, b) s kompaktní strukturou [6]

V přítomnosti vhodných ve vodě rozpustných polymerů nebo nanočásticových stabilizátorů může docházet ke vzniku koloidních částic PANI (Obr. 13). Tyto částice mohou mít různé tvary a velikosti v řádech 100 – 500 nm. Mají kompozitní charakter a vždy je přítomen daný stabilizátor. Zárodky (nuklea) PANI jsou adsorbovány na řetězcích polymerního stabilizátoru, následně vytvářejí vodivé polymerní řetězce sloužící jako základ koloidní částice [6].



**Obr. 13** SEM snímek koloidních částic vodivého PANI [6]

Dále také mohou PANI vytvářet další zajímavé a neobvyklé struktury, jako jsou např. mikrokuličky, nanopásky a nanoproužky či nanovločky. Různé morfologie PANI lze získat rozmanitými metodami přípravy, jež jsou detailně popsány a vysvětleny v lit. [6].

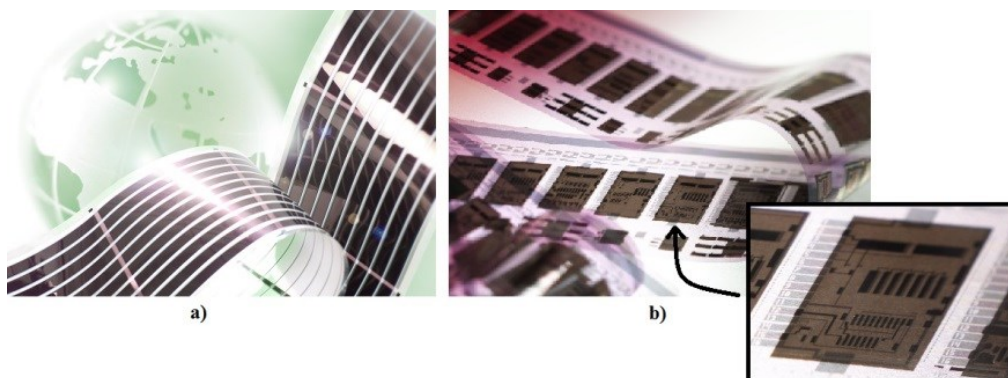
## 2.2.4 Aplikace

Vodivé polymery mají v dnešní době rozsáhlé uplatnění. V současné době je majoritní množství těchto materiálů aplikováno pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem, jelikož oproti tradičním elektrolytům, vodivé polymery, zejména PEDOT, vnitřní odpor elektrolytů snižují.

Díky jejich elektrickým vlastnostem mohou například nahradit vodivá plniva, tj. saze, grafit, uhlíková vlákna, v běžných vodivých kompozitech. Tyto materiály pak mají široké využití v odporových topných elementech, jako součást antistatických podlahových krytin, obalů a antistatických vrstev fotografických filmů.

Další výzkum a vývoj by mohl umožnit aplikaci těchto polymerů v solárních článcích (Obr. 14a) či jako elektrod, především v senzorech. Tyto materiály totiž dokážou velmi dobře reagovat na přítomnost různých chemických látek, a to rozdílnou změnou vodivosti.

Jak již bylo zmíněno hned v úvodu, vodivé polymery mají schopnost chovat se podobně jako klasické polovodiče, čehož se využívá zejména v mikroelektronice. „Plastová“ elektronika, na rozdíl od běžných křemíkových polovodičových součástek, vykazuje několik odlišností a výhod, především se jedná o jejich vysokou elastičnost (Obr. 14b). V roce 1994 byl popsán první polymerní tranzistor, jenž byl celý včetně elektrod připraven z organického materiálu. Bylo možno jej ohnout do pravého úhlu, aniž by byla ztracena jeho funkčnost. PANI jako elektrický polovodič se nejčastěji používá k elektromagnetickému stínění elektronických obvodů [1].



**Obr. 14** Elektronická zařízení založená na vodivých polymerech vytvořené společností PolyIC, a) tištěné organické polymerní fotočlánky, b) míli dlouhé ohebné tištěné polymerní logické obvody pro radiofrekvenční identifikační (RFID) čipy [9]

Kromě elektrické vodivosti jsou při použití těchto materiálů rozhodující také optické vlastnosti, např. jejich barevnost. Při vložení elektrického potenciálu dochází ke změnám optické absorpce PANI, přičemž tento elektrochromismus se uplatňuje především v zobrazovací technice nebo při vývoji „neviditelných“ letadel schopných měnit svá zbarvení v závislosti na pozadí, na němž se pohybují. Byly také navrženy optické senzory na bázi PANI, jež dokážou indukovat změnu kyselosti.

Významné jsou také chemické vlastnosti, hlavně jejich schopnost oxidace a redukce, jichž se využívá u různých antikoročních nátěrových hmot jako inhibice koroze, dále pro izolaci ušlechtilých kovů z odpadních vod, zvýšení katalytické účinnosti palladiových a platinových katalyzátorů.

V neposlední řadě je nutno zmínit zajímavé mechanické vlastnosti vodivých polymerů. Například různé formy PANI mají rozdílnou hustotu a rozdílná změna struktury vede ke změně objemu, tj. ve výsledku ke kontrakci či dilataci objektu. Tohoto jevu se využívá v tzv. aktuátorech schopných převádět změny elektrického napětí na změny mechanické, čímž dochází k pohybu nebo kmitání objektu [1].

### **2.2.5 Kompozitní PANI**

Kompozit je definován jako heterogenní materiál tvořený dvěma i více fázemi, většinou rozdílného chemického složení a lišící se také svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Jedna z fází tvoří tzv. matici kompozitu a je spojitá (např. polymer, kov, keramika), sekundární fáze matici zpevňuje, je v ní obvykle rozptýlena a tudíž nespojitá. Sekundární fáze se nazývá výztuž a je tvořena částicemi různého tvaru a typu (např. skleněná vlákna, uhlíkaté částice, křemíkový prášek, jílový minerál). Podle struktury nebo geometrické charakteristiky sekundární (vložené) fáze se kompozity mohou dělit na disperzní, částicové a vláknové. Vlastnosti kompozitu jsou velmi ovlivňovány vlastnostmi samotných fází, jejich distribucí a interakcí mezi nimi [10, 11].

S ohledem na definici kompozitu obsahují nanokompozity minimálně jednu fázi mající alespoň v jednom směru (délka, šířka nebo tloušťka) velikost v řádech jednotek až desítek nanometrů. Jedná se o novou třídu technologicky významných materiálů vykazujících,

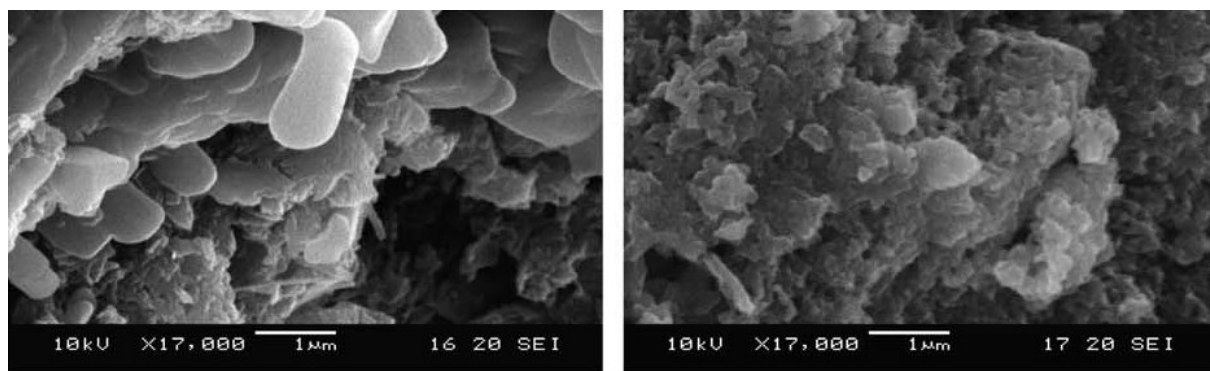
ve srovnání s konvenčními kompozity, viditelně lepší mechanické, termické, optické a chemické vlastnosti.

Jednou z cest, jak mnohonásobně zlepšit vlastnosti polymeru, především jeho vodivost, je jeho upevnění v anorganickém vrstevnatém materiálu, nejčastěji fylosilikátu. Dochází k vytvoření tzv. jíl-polymer nanokompozitu (CPN, z angl. Clay-Polymer Nanocomposite).

Mezi běžně užívané vrstevnaté silikáty se řadí 2:1 fylosilikáty, zejména montmorillonit, vermikulit, hektorit a saponit. Jejich krystalová struktura se skládá ze dvou tetraedrických sítí svírajících mezi sebou síť oktaedrickou. Tloušťka jednotlivých vrstev se pohybuje kolem 1 nm, přičemž ostatní rozměry se mohou měnit od 30 nm až do několika mikrometrů v závislosti na konkrétním fylosilikátu.

Je-li vrstevnatý silikát rozptýlen v polymerní matici, lze získat tři hlavní typy jíl-polymerních kompozitů. Pokud jsou částice silikátu pouze dispergovány v polymerní matici, jedná se o konvenční kompozit (mikrokompozit). U tzv. interkalovaných nanokompozitů dochází k interkalaci polymerních řetězců mezi jednotlivé vrstvy silikátu. Výsledkem je organizovaná multivrstevnatá struktura střídajících se polymerních a anorganických vrstev. Jako třetí může vznikat typ nanokompozitů, který je exfoliovaný/delaminovaný. Tato struktura se vyznačuje úplným rozrušením vrstevnaté struktury a vrstvy jílu jsou rovnoměrně rozptýleny ve spojitě polymerní matici, což maximalizuje vzájemné působení mezi jílem a polymerem vedoucím k významným změnám v mechanických a fyzikálních vlastnostech výsledného produktu. Co se potenciální aplikace týče, poslední typ nanokompozitu je z hlediska maximalizace vzájemného působení mezi jílem a polymerem nejzajímavější.

PANI se vyznačuje výbornou vodivostí a termickou stabilitou, avšak jeho mechanické vlastnosti jsou velmi špatné a výrazně snižují jeho zpracovatelnost. Tyto nepříznivé vlastnosti se dají zlepšit právě vytvořením PANI-jíl nanokompozitu (PANICN, z angl. Polyaniline-Clay Nanocomposite), tj. vrstevnatého materiálu, v němž jsou vrstvy PANI rozptýleny mezi nanovrstvy exfoliovaného/delaminovaného jílu. V tomto případě se nejčastěji využívají různé typy montmorillonitů (bentonitů) (Obr. 15). Získaný materiál se poté vyznačuje vynikajícími vodivými vlastnostmi PANI a mechanickými vlastnostmi nevodivého montmorillonitu v závislosti na počátečních koncentracích použitého PANI a silikátu, jeho exfoliaci, vnějších podmínkách přípravy apod. [12, 13].



**Obr. 15** SEM obrazy kompozitů PANI-MMT [14]



## **2.3 VYUŽITÍ SPM PRO STUDIUM VODIVÝCH POLYMERŮ**

Mikroskopie skenující sondou neboli SPM (z angl. Scanning Probe Microscopy) je soubor experimentálních metod využívajících ke studiu vzorků jejich interakce s měřicími sondami. Tyto sondy se pohybují v oblasti blízkého pole vzorku, tj. ve vzdálenosti do 100 nm od jeho povrchu, což znamená, že mikroskopy pracují pod tzv. difrakční mezí, umožňující získat rozlišení na atomární úrovni.

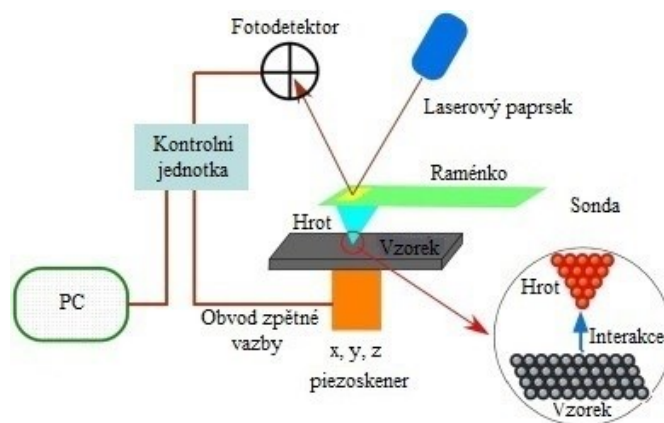
Hlavní výhodou těchto měření je stanovení 3D obrazu vybrané skenované části vzorku, avšak pro charakterizaci celého povrchu je nutno provádět postupná měření ve více bodech, povrch tzv. skenovat. Mezi další výhody taktéž patří snížení použité energie určené k měření a celkově energetického zatížení vzorku, zejména v porovnání s elektronovou mikroskopií, a to především díky malé vzdálenosti mezi sondou a vzorkem. SPM lze zobrazovat výřezy vzorků ve velikostech od stovek mikrometrů po jednotky nanometrů a v nejlepších případech dosahuje rozlišení hodnot setin až tisícín nanometrů. Dále je možno kromě zobrazování topografie povrchů určovat např. i mechanické, elektrické či magnetické vlastnosti vzorků.

Na druhou stranu mezi hlavní nevýhody při měření skenující sondou patří vysoké nároky na mechanickou stabilitu a řízení pohybu, nemožnost pracovat v transmisním režimu a omezení na schopnost zobrazovat pouze povrchové a těsně podpovrchové vrstvy. Jelikož je obraz sbírán postupně, vzorek je část po části skenován, se taktéž ve výsledku jedná o relativně pomalé měření.

Jak již bylo zmíněno, pro SPM techniky je charakteristická velmi malá sonda pohybující se řízeným způsobem buď v těsné blízkosti vzorku, anebo po jeho povrchu. Jednotlivé mikroskopické techniky, spadající do této skupiny, se od sebe liší měřenou a využívanou fyzikální veličinou (proud, síla, teplota,...) a konstrukcí sondy [15, 16].

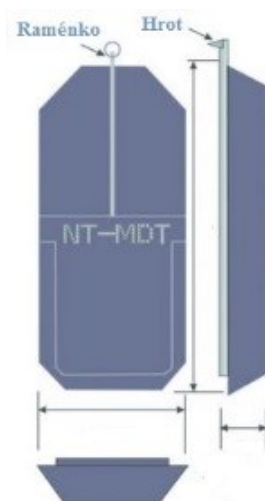
### **2.3.1 Konstrukce SPM mikroskopu**

Každý SPM mikroskop je složen z nezbytných součástí zachycených na schématu níže (Obr. 16).



**Obr. 16** Schéma zapojení a nezbytných součástí mikroskopu atomárních sil, upraveno podle [17]

Piezokeramické skenery, tj. pohybové členy, vytvářejí jak měřící rastr, tak přibližují či oddalují sondu, která je umístěna v držáku a zprostředkovává měřící interakci. Sonda (Obr. 17) je tvořena nosnou částí – raménkem - a ostrým hrotem umístěným ze spodní strany raménka. Parametry ramének a hrotů se mění v závislosti na zvolené metodě měření, vlastnostech vzorku apod.



**Obr. 17** Sonda s raménkem a hrotem [18]

Raménko, popř. hrot, interakcí se vzorkem mění svůj stav, jenž je snímán senzorem. Další nezbytnou součástí je tedy fotodetektor snímající měřenosnou veličinu (posunutí, proud, ...) prostřednictvím aktivní části (např. laseru) a obvod zpětné vazby, přes nějž je ovlivňováno prodloužení piezokeramiky. Změna délky je přenášena do řídicího počítače (PC) sestavujícího výsledný obraz.

V uvedeném schématu (Obr. 16) vykonává pohyb vzorek umístěný na skeneru, ovšem v praxi velmi často bývá pohyblivá taktéž sonda, a to buď jen v ose  $z$ , nebo ve všech směrech, ovšem za podmínky, že vzorek je během měření nepohyblivý.

Pro úplnost je třeba zmínit další součásti mikroskopu jako je stolek pro upevnění a manipulaci se vzorkem, optický systém pro orientaci na vzorku a další pomocné části např. pro tlumení vibrací, vakuové vývěvy, kryostaty [15].

### 2.3.2 Skenovací tunelovací mikroskopie

Mezi jednu z nejdůležitějších technik SPM patří skenovací tunelovací mikroskopie (STM – z angl. Scanning Tunneling Microscopy), jež byla poprvé úspěšně realizovaná již v roce 1981 [15]. Jak již z jejího názvu plyne, je tato metoda založena na principu tzv. kvantového tunelovacího jevu způsobujícího vznik tunelovacího proudu procházejícího mezi vodivým hrotem a vodivým vzorkem.

Mezi povrchem vzorku a měřicím hrotem nedochází k přímému kontaktu, ale k vytvoření energetické bariéry. Je-li tato energetická bariéra dostatečně malá, může docházet k průchodu elektronů a ke vzniku tunelovacího jevu jako projevu vlnové povahy elektronu. Elektron je schopen procházet s pravděpodobností určenou následujícím vztahem (rovnice 2.3) [15, 16].

$$T \sim e^{\left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^t \sqrt{2m[E-V(x)]} dx\right]} \quad (2.3)$$

kde  $m$  je hmotnost elektronu [ $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg],  $E$  je jeho energie [eV],  $V(x)$  je průběh (potenciál) bariéry [eV] a  $t$  její šířka [m],  $\hbar$  je Diracova konstanta [ $\hbar = 4,135667 \cdot 10^{-15}$  eV · s]. Jak lze z této rovnice vyčíst, s narůstající šířkou bariéry pravděpodobnost průchodu exponenciálně klesá. Právě tato vlastnost je základem tunelovací mikroskopie.

Jelikož pravděpodobnost průchodu bariérou udává i pravděpodobnost přenosu náboje a souvisí tedy s proudem procházejícím soustavou, využívá se detekce tohoto proudu k mapování topografie povrchu a určení polohy jednotlivých atomů. Tento proud závisí na vzdálenosti sondy od vzorku a pohybuje se v řádech nanoampér a méně, což je možno měřit s dostatečnou přesností. Rozlišení bývá až 1 pm.

Při vlastním měření nejdříve dochází k přiblížení sondy s měřícím hrotem ke vzorku ve směru osy  $z$ , tj. kolmo k povrchu. Poté dojde k přiložení napětí mezi vodivý hrot a vzorek, čímž se začne vytvářet a procházet elektrický proud  $I$ . Aby proud  $I$  nabyl měřitelných hodnot (řádově nA), musí být vzdálenost mezi hrotem a vzorkem menší než 1 nm. Nejdříve probíhá skenování oblasti po jednotlivých bodech na jednom řádku ve směru osy  $x$  ( $y$ ), přičemž na jeho konci sonda poskočí o jeden krok ve směru osy  $y$  ( $x$ ) a měří se v protisměru.

STM může podle konkrétního sběru dat pracovat se dvěma režimy, a to buď v režimu s konstantní výškou, nebo s konstantním proudem. V prvním případě při rastrování nedochází k pohybu sondy ve směru osy  $z$ , ale zaznamenává se poloha ve směru osy  $x$  a  $y$  a velikost tunelovacího proudu  $I$ .

V režimu měření s konstantním proudem se sonda pohybuje ve směru osy  $z$  tak, aby tunelovací proud  $I$  zůstal neměnný, tj. konstantní. Do počítače se tedy ukládá trojice hodnot, a to poloha v ose  $x$  a  $y$  a  $\Delta z$ . Konstantní proud  $I$  se udržuje na dané hodnotě pomocí přidavného obvodu zpětné vazby (viz. kap. 2.3.1).

Skenovací tunelovací mikroskopie se využívá zejména k pozorování topografie povrchu vzorků, rozložení atomů na monokrystalech či méně rozsáhlých strukturách. Dále nachází uplatnění při studiu molekul adsorbovaných na povrchu různých látek a také se dá použít i k manipulaci na atomární úrovni [15, 16].

### 2.3.3 Mikroskopie atomárních sil

Jako nejrozšířenější metoda měření patřící do skupiny SPM musí být zmíněna mikroskopie atomárních sil (AFM – z angl. Atomic Force Microscopy).

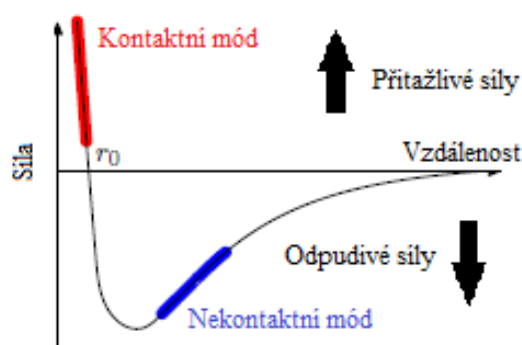
Při prvních měření STM docházelo k pozorování systematických odchylek způsobených silovým působením mezi hrotem a vzorkem a vznikla myšlenka využít tyto síly přímo k měření. AFM je tedy založena na detekci meziatomárních sil působících mezi atomy hrotu a vzorku. Tyto síly jsou jak krátkého, tak i dalekého dosahu a jedná se především o van der Waalsovy síly přitažlivé, projevující se v rozmezí vzdálenosti 0,1 – 100 nm, a repulzivní odpudivé síly vyplývající z Pauliho vylučovacího principu. První z nich působí při větších vzdálenostech od vzorku, odpudivé síly působí pouze při dotyku, tj. je-li vzdálenost menší než

součet atomových poloměrů. Mimo jiné, mezi atomy hrotu a vzorku mohou také vznikat síly další, např. adhezivní, vazebné, třecí, deformační či kapilární.

Křivka závislosti působící síly na vzdálenosti hrotu od vzorku (Obr. 18) bývá nejčastěji modelována z Lennard – Jonesova potenciálu (rovnice 2.4) [15, 16].

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

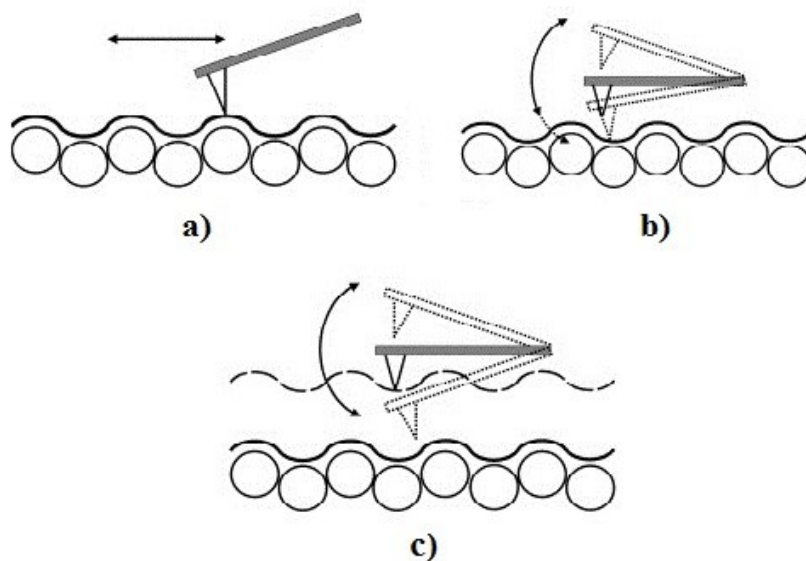
kde  $\varepsilon$  je konstanta a  $r_0$  konečná poloha, v níž je potenciál nulový.



**Obr. 18** Křivka závislosti působící síly na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku, upraveno podle [15]

### 2.3.3.1 Princip měření

Princip měření je podobný jako v případě předcházející skenovací tunelovací mikroskopie. Velmi ostrý hrot se pohybuje nad vzorkem, popř. je s ním v kontaktu, a je jím odpuzován či přitahován. Podle druhu zaznamenávaných sil může skenování probíhat opět v několika módech a to: 1) v kontaktním (Obr. 19a), 2) semikontaktním (Obr. 19b) nebo 3) nekontaktním (Obr. 19c) [15].



**Obr. 19** Módy měření AFM, a) kontaktní, b) semikontaktní, c) nekontaktní, upraveno podle [19]

Dochází-li při měření k dotyku mezi hrotem a vzorkem, začínají působit síly odpudivé a rastrování oblasti probíhá v tzv. kontaktním (dotykovém) módu. Působící síla se snaží ohnout raménko nesoucí hrot směrem od povrchu vzorku, přičemž velikost ohybu je závislá na tuhosti raménka. Platí, že velikost ohnutí je této síle přímo úměrná.

Analogicky k STM probíhá měření buď v režimu s konstantní výškou, při němž dochází k udržování neměnné hodnoty polohy v ose  $z$  a detekci velikosti ohnutí raménka, anebo v režimu s konstantní silou, kdy se pohybuje vzorkem (popř. raménkem) ve směru osy  $z$  při konstantní hodnotě ohnutí raménka (Obr. 19a).

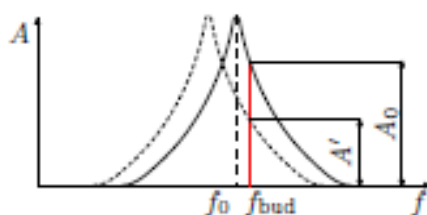
Při přibližování hrotu k povrchu na něj nejprve nepůsobí žádné síly, poté síly přitažlivé a v bodě  $d_0$ , kde gradient sil překročí hodnotu tuhosti raménka, začínají působit síly odpudivé. Tyto síly dále narůstají se snižující se vzdáleností mezi hrotem a vzorkem (Obr. 18).

Výhodou měření v tomto módu je poměrně rychlé rastrování vybrané oblasti s dosažením celkem dobrého rozlišení. Naopak mezi nevýhody patří zejména možnost poškození vzorku (a to tehdy je-li tuhost raménka větší než odpovídající tuhost držící atomy vzorku pohromadě), jeho kontaminace během kontaktu vzorku s hrotem a ovlivňování výsledků vznikajícími kapilárními a laterálními silami. Z tohoto důvodu došlo k vytvoření

módu nekontaktního (bezdotykového), pracujícího na principu detekce van der Waalsových přitažlivých sil delšího dosahu.

Hrot se pohybuje ve vzdálenosti 1 – 10 nm nad povrchem vzorku, což vyžaduje použití pružnějšího raménka. To se ohýbá směrem k povrchu, a aby nedošlo k zachycení hrotu, musí být tuhost raménka, ve srovnání s jeho tuhostí určenou pro kontaktní mód, vyšší.

Raménko je rozkmitáváno s frekvencí  $f$  v okolí své hlavní rezonanční frekvence, přičemž amplituda musí být volena tak, aby bylo zabráněno dotyku hrotu se vzorkem (Obr. 19c). Výsledkem nastavení všech parametrů oscilace je rezonanční křivka. Při přibližování ke vzorku dochází k silovému působení na hrot, tzn. změně efektivní tuhosti raménka, projevující se právě na této křivce jejím posunem doprava či doleva (Obr. 20). Měřenou veličinou je změna amplitudy kmitání následně využitá např. k mapování sil.



**Obr. 20** Posunutí rezonanční frekvence raménka při měření v nekontaktním módu [15]

Tento mód se využívá ke skenování měkkých materiálů, především biologického původu. Rychlost měření je relativně pomalá.

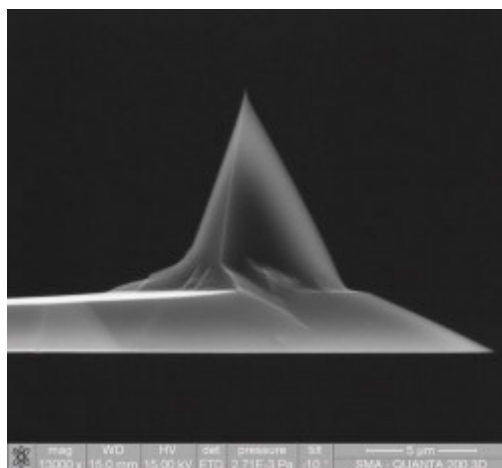
Semikontaktní, taky poklepový, mód je kombinací obou předchozích módů. Při tomto měření dochází k rozkmitání raménka s takovou amplitudou, že hrot je po krátký čas v kontaktu s povrchem vzorku (Obr. 19b). Rozsah detekovaných sil je v tomto případě mnohem větší a přechází od přitažlivých až k odpudivým. Cílem této metody je dosáhnout co nejvyššího rozlišení, omezit působení okolních vlivů na vzorek a zamezit jeho mechanickému poškození [15, 16].

### 2.3.3.2 Hroty a raménka pro AFM

Raménka při měření technikou AFM slouží jako senzor působící síly a svým ohybem zprostředkovávají velikost interakční síly mezi hrotem a povrchem vzorku. Jsou na ně kladeny požadavky vysoké rezonanční frekvence a malé setrvačnosti. Kvalita samotné odezvy na náhlé změny závisí na hmotnosti a tuhosti raménka, tj. na původní rezonanční frekvenci.

Nejčastěji mají raménka tvar plochého tenkého kvádru (bezkontaktní mód) nebo tvar V (kontaktní mód). Vyrábí se pomocí litografických metod z křemíku (Si) nebo z nitridu křemičitého ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a pro usnadnění manipulace je raménko s hrotem upevněno do speciálního držáku.

Hrot bývá umístěn na konci nosníku a může mít různý tvar, obvykle však pyramidální nebo kuželovitý (Obr. 21). Dalšími charakteristickými parametry je jeho délka, boční tuhost, chemická a mechanická odolnost a také velmi důležitý poloměr křivosti ovlivňující maximální rozlišení a pohybující se v rozmezí 1 – 50 nm.



**Obr. 21** Raménko s hrotem pro měření v nekontaktním módu [18]

Pro různá měření je možno hroty modifikovat a tím zlepšovat jejich určité vlastnosti, např. pro vodivostní měření je potřeba mít vodivý hrot, čehož se dosáhne jeho pokrytím tenkou vodivou vrstvičkou např. zlata (Au) nebo platiny (Pt).

Mezi raménkem a vzorkem působí síly  $F$ , jež mohou být určeny z Hookova zákona (rovnice 2.5).

$$F = k \cdot \Delta z \quad (2.5)$$



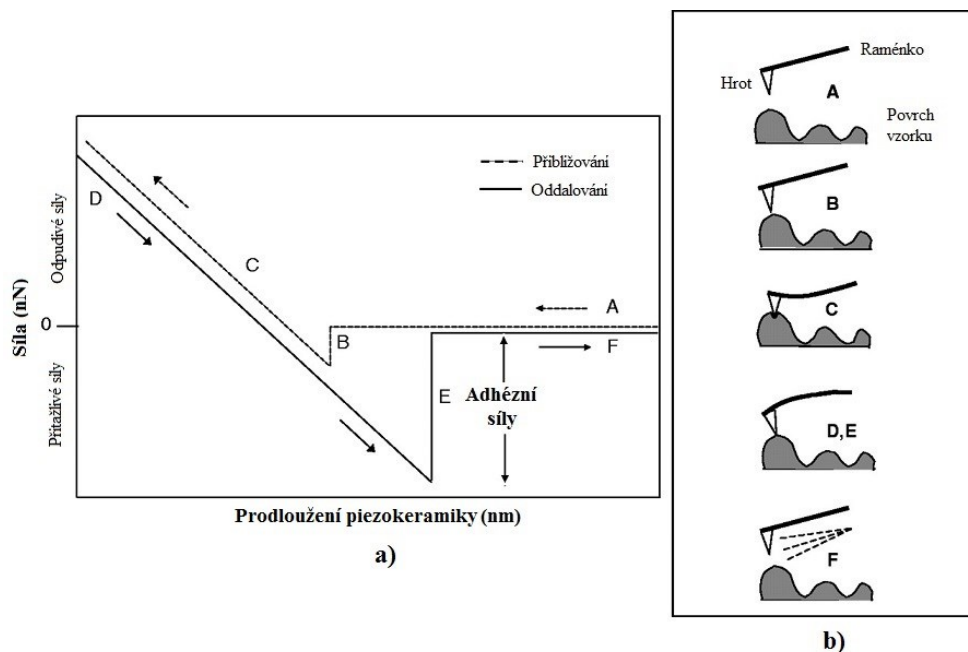
kde  $k$  je konstanta tuhosti raménka a  $\Delta z$  je jeho výchylka v ose  $z$  [15].

### **2.3.3.3 Spektroskopie sil a měření adheze**

Pochopení adheze neboli přilnavosti různých nanometrických materiálů k jiným, hraje zásadní roli při jejich studiu. Čím menších rozměrů nabývá zkoumaný vzorek, tím se adhezní (povrchové) síly stávají silnějšími a převládajícími a někdy mohou mít za následek i neblahé důsledky v mnoha systémech, např. nedostatečná adheze částic toneru na papír během fotokopírování zmenšuje výslednou kvalitu obrázku a na druhou stranu, vysoká adheze kontaminantu na různé nástrojové vybavení či v polovodičovém průmyslu snižuje efektivnost a účinnost v mnoha procesech [20, 21].

AFM je jedna z metod, jež může být aplikována právě ke studiu adheze a měření adhezních sil, a to pomocí tzv. spektroskopie sil. Jak již bylo zmíněno v kap. 2.3.3, dají se mezi hrotem a vzorkem detekovat různé působící síly: od primárních odpuzivých a přitažlivých, až po kapilární či adhezní. Měření a vyhodnocení těchto sil může být dále použito k charakterizaci interakcí mezi hrotem a vzorkem [15].

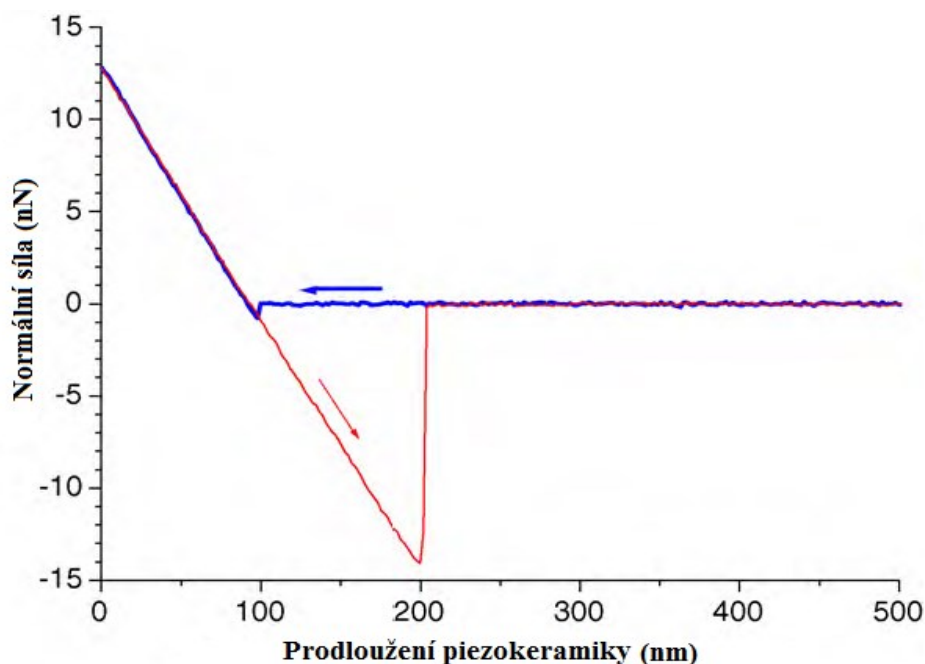
Během přibližování raménka ke vzorku je zaznamenána závislost jeho ohnutí na prodloužení piezokeramiky, jež je závislá a ovlivněna působícími silami. Výsledkem měření je tzv. force – distance (F -D) křivka, u měření adheze také známá jako adhezní křivka (Obr. 22) [15, 20].



**Obr. 22** Průběh měření adheze, a) adhezní křivka – závislost působící síly na prodloužení piezokeramiky, b) obrazové znázornění ohnutí raménka v závislosti na působení síly mezi hrotem a povrchem vzorku, upraven podle [22]

V poloze „A“ mezi raménkem s AFM hrotem působí pouze velmi slabé síly, prohnutí raménka je zanedbatelné, silový signál nulový a graf závislosti je rovnoběžný s osou prodloužení. Následně pomocí piezoskeneru dochází k přibližování hrotu k povrchu vzorku a začínají se projevovat van der Waalsovy přitažlivé síly. V pozici „B“, kde se gradient přitažlivých sil stává vyšší než elastická konstanta raménka, hrot „přiskočí“ k povrchu a dojde ke kontaktu se vzorkem. Tím, jak piezoskener neustále vtlačuje AFM hrot dál do povrchu vzorku, se v bodě „C“ raménko začne prohýbat směrem dolů, což trvá až do bodu „D“, od kterého je pak pohyb piezoskeneru obrácený. Při zpětném chodu se hrot snaží od vzorku „odlepit“, avšak je s ním stále v kontaktu, dokud jsou adhezní síly, vznikající mezi hrotem a vzorkem, dostatečně velké. Naopak, pokud již síly budou zanedbatelné, hrot „odskočí“ od povrchu vzorku a raménko opět dojde do nulové polohy „F“. Síla naměřená těsně před „odskokem“ hrotu od povrchu vzorku, tzn. v bodě „E“, je mírou pro určení adhezivních sil působících mezi AFM hrotem a povrchem vzorku [22].

Jako názorný příklad lze uvést typickou adhezní křivku křemíkového hrotu na křemíkovém substrátu (Obr. 23), kde část křivky, kdy dochází k přibližování, se nazývá taktéž *pull-on* křivka, a kdy naopak k oddalování *pull-off* křivka [20].



**Obr. 23** Adhezní křivka křemíkového hrotu na křemíkovém substrátu (modrá křivka – *pull-on* - přibližování hrotu, červená křivka – *pull-off* - oddalování hrotu), upraveno podle [20]

Hlavními podmínkami nezbytnými pro správné určení adheze jsou přesná znalost konstanty tuhosti AFM raménka, poloměr hrotu a zcela čistý povrch vzorku [20, 21].

#### 2.3.3.4 Morfologie povrchu

Měření tvaru povrchů vrstev a částic a vyhodnocování jejich délkových rozměrů je nejčastějším požadavkem pro měření s vysokým rozlišením, přičemž AFM tyto požadavky splňuje. Lze jej však využít jen pro rovinné struktury a s omezeným rozsahem ve výšce do cca 10  $\mu\text{m}$ .

Jak již bylo dříve zmíněno, působením přitažlivých a odpuzivých sil dochází k ohýbání raménka. Tyto ohyby jsou detekovány laserovým paprskem, který na raménko dopadá, následně se odráží a nakonec je analyzován detektorem (Obr. 16). Tato detekce ve výsledku slouží k sestavení obrazu povrchu a k určení morfologie částic [15].

### 2.3.3.5 Drsnost a tloušťka vrstev

Kromě morfologie povrchu lze získat také další informace o povrchu, jako je např. drsnost, vlnitost, rozložení výšek nebo tloušťka vrstev.

Drsnost a tloušťka vrstev velmi ovlivňují výsledné fyzikální a chemické vlastnosti povrchů zkoumaných materiálů. Jedná se zejména o jejich mechanické, optické a elektrické vlastnosti jako jsou např. rozptyl světla a RTG záření či vodivost. Z tohoto důvodu je potřeba mít k dispozici měřicí techniky umožňující kvantitativně charakterizovat tuto náhodnou povrchovou drsnost a vyjma optických metod, mezi které je možno zařadit spektroskopickou elipsometrii či reflektometrii, lze pro určení drsnosti velmi jemně i velmi drsných povrchů a tloušťky vrstev využít také mikroskopii atomárních sil [23, 24].

Podle určitých kritérií drsnosti mohou být povrchy zařazeny do čtyř skupin:

- Velmi jemně drsný povrch  $\sigma \approx 1 \text{ nm}$
- Jemně drsný povrch  $\sigma < 10 \text{ nm}$
- Středně drsný povrch  $1000 \text{ nm} > \sigma \geq 10 \text{ nm}$
- Velmi drsný povrch  $5000 \text{ nm} \geq \sigma \geq 1000 \text{ nm}$

kde  $\sigma$  je hodnota standardní odchylky výšek nerovnosti.

Při měření povrchové drsnosti pomocí mikroskopu AFM se určují hodnoty výšek nerovností v určitých bodech střední roviny povrchu. Jako výstup měření je tedy obdržen soubor hodnot výšek, které se poté musí zpracovat.

Volbou vhodného programu (Gwyddion) lze přímo určit několik základních statistických veličin pro charakterizaci drsnosti vrstvy, a to tzv. střední aritmetickou odchylku neboli průměrnou drsnost  $\sigma_a$  ( $R_a$ ) definovanou jako aritmetickou střední hodnotu všech částí hodnot profilu drsnosti a vypočtenou podle rovnice (2.6).

$$\sigma_a = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^L |z(x) - \bar{z}(x)| dx \quad (2.6)$$

a střední kvadratickou (standardní) odchylku  $\sigma$  ( $R_q$ ) vyjádřenou rovnicí (2.7).

$$\sigma = \left( \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^L [z(x) - \bar{z}(x)]^2 dx \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

kde  $z$  je funkce plochy povrchu podle (2.8) a  $\bar{z}(x)$  je střední hodnota výšky povrchu určena z rovnice (2.9).

$$z = f(x, y) \quad (2.8)$$

$$\bar{z}(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (2.9)$$

Zvýšení hodnoty  $R_a$  značí na reálném vzorku nárůst zvrásnění a  $R_q$  stupeň zvrásnění povrchu [23, 24].

### 2.3.3.6 Měření elektrických vlastností

Pomocí AFM lze také měřit lokální vodivost jednotlivých vzorků. Pokud při skenování využijeme proudu, procházejícího mezi hrotem a povrchem jen jako signálu, jenž doplňuje informaci z měření topografie vzorku, získáme tzv. „vodivostní AFM“ (C - AFM - z angl. Conductive Atomic Force Microscopy).

Vzorek a ostrý vodivý hrot musí být při skenování zapojeny do jednoho elektrického obvodu a po přiložení napětí je uskutečněno měření mapy lokální vodivosti a zároveň topografie, a to s rozlišením v řádech nanometrů [15].

Pro získání stabilního elektrického kontaktu probíhá skenování nejčastěji v kontaktním módu, kdy mezi hrotem a vzorkem působí síly 100 – 1000 nN. Aby nedocházelo k poškození vzorku, v případě nanostruktur i k jejich odstranění, je mnohdy vhodné použít také mód semikontaktní, ve kterém je možno současně měřit mechanické vlastnosti materiálu jako je adheze či deformace [25].

### 2.3.3.7 Artefakty měření

Jelikož ani v ideálních podmínkách není systém dokonalý, všechny nedokonalosti se promítají do získaného obrazu v podobě tzv. artefaktů, jež představují určitou ztrátu informace o vzorku. Artefakty mohou být způsobeny elektronickým zpracováním signálu, fyzikálním mechanismem při sběru dat či špatnou aplikací algoritmů a programů pro jejich zpracování.

Během měření může vznikat velké množství artefaktů s různým původem a jako příklad je uvedeno pouze několik z nich. Mezi jeden z nejčastějších artefaktů se řadí zrcadlení hrotu, konvoluce, při které každý bod v obraze nepředstavuje pouze tvar povrchu, ale určitou konvoluci povrchu vzorku a hrotu. Obsahuje-li povrch ostré vrcholy, jejichž šířka je menší než šířka hrotu, bude vzorek snímat hrot a v obraze se neobjeví povrch vzorku, nýbrž povrch hrotu.

Chybná data se dále mohou objevovat také při špatném nastavení zpětné vazby. Je-li nastavená příliš silná zpětná vazba, nastává oscilace a v obraze se objevují nepřesnosti a v některých případech při překonávání výškových rozdílů dochází dokonce i k výrazným zákmitům. Naopak při měření s nastavenou příliš slabou zpětnou vazbou hrot není v ideálním kontaktu s povrchem a nesleduje detaily. Ve výsledku se získaný povrch jeví jako hladký. Jelikož zpětná vazba udržuje nastavení některých hodnot, jako např. amplitudy kmitání, mohou vznikat artefakty způsobené právě špatným nastavením těchto hodnot. U nastavení amplitudy na hodnotu velmi malou může docházet k přichycení hrotu a zastavení kmitání.

Artefakty dále vznikají rigiditou vzorku a nesprávně zvoleným měřicím módem. Je-li například pro měkký vzorek zvoleno měření v kontaktním módu, může docházet k poškození vzorku, utržení materiálu a jeho smýkání po povrchu, projevující se v obraze vznikem rozmazané čáry.

U měření lesklých vzorků je nutno vzít v potaz taktéž jejich odrazivost, a to z důvodu, že používá-li se k detekci nosníku optické zařízení, může se světlo odrážet jak od raménka, tak od samotného vzorku, detektor je následně přesvícen a ztrácí schopnost udržovat zpětnou vazbu, což v některých případech způsobuje i poškození raménka či vzorku.

Další artefakty jsou způsobeny např. nabíjením vzorku spojeným s jeho vodivostí nebo ze špatného softwarového zpracování obrazu.

Některá vzniklá chybná data lze v obraze rozeznat a lze je odstranit vhodným nastavením, zejména parametrů zpětné vazby, a volbou optimálních měřicích ramének s hroty a měřicího módu [15].

### 3 PRAKTICKÁ ČÁST

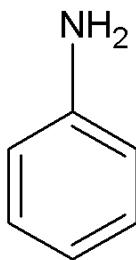
#### 3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ PANI NA SKLENĚNÉM SUBSTRÁTU

Nejčastěji studovanou formou PANI jsou tenké vrstvy deponované na různých substrátech, jako je např. zlato [26], křemík [26], polyamid [27] apod. Kromě těchto uvedených substrátů se také velmi často používá sklo [28], a to zejména díky jeho propustnosti a chemické stabilitě.

##### 3.1.1 Charakterizace použitých materiálů

Pro přípravu vzorků PANI byl použit anilin, kyselina sírová a peroxodisíran amonný z chemické společnosti Lach-Ner, s.r.o. sídlící v České republice [29].

Anilin neboli aminobenzen je žlutá olejovitá kapalina s toxickými účinky na vzduchu snadno podléhající oxidaci a jen omezeně mísitelná s vodou. Jeho chemický vzorec je  $C_6H_7N$  (Obr. 24).



**Obr. 24** Strukturní vzorec anilinu

Kyselina sírová má chemický vzorec  $H_2SO_4$  a jedná se o silně hygroskopickou, čirou, olejovitou kapalinu, neomezeně mísitelnou s vodou. Nachází využití jako analytické činidlo, např. v odměrné analýze, při úpravě vzorků před stanovením kovů, v mlékárenském průmyslu, jako součást nitrační směsi či při sušení a odvodňování látek.

Peroxodisíran amonný s chemickým složením  $(NH_4)_2S_2O_8$ , také známý jako persíran amonný, je ve vodě dobře rozpustná sloučenina vyskytující se ve formě bezbarvých krystalů nebo bílého prášku. Nachází uplatnění v potravinářském průmyslu, jako analytické činidlo na cerité, chromité, železité a manganité ionty a taky jako iniciátor polymerace [29].



### 3.1.2 Příprava polymerizačních roztoků

Na počátku celého experimentu bylo potřeba nachystat dva reakční roztoky - 0,2M roztok anilinium sulfátu a 0,1M roztok peroxodisíranu amonného.

Chemikálie: destilovaná voda

96% kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$

99% anilin  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$

peroxodisíran amonný  $(\text{NH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Pomůcky: kádinky

odměrné válce

skleněné tyčinky

míchadlo

elektromagnetická míchačka

V prvním kroku bylo nutno pro přípravu prvního reakčního roztoku připravit 0,5M roztok kyseliny sírové, a to odměřením 2,78 ml 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a následným smícháním se 100 ml destilované vody. Z toho roztoku bylo odebráno 1,75 ml a naopak do roztoku přidáno stejné množství 99% roztoku anilinu. Takto vznikl první reakční 0,2M roztok anilinium sulfátu sloužícího při tvorbě PANI jako zdroj kationtů.

Pro přípravu druhého reakčního roztoku, tj. 0,1M roztoku peroxodisíranu amonného, bylo naváženo množství 2,38 g pevného  $(\text{NH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , jež bylo následně pomocí míchadla rozpuštěno ve 100 ml destilované vody. Jelikož se jedná o reakci exotermní, muselo poté dojít ke zchlazení roztoku. Tento roztok sloužil jako oxidační činidlo neboli iniciátor polymerace.

### 3.1.3 Příprava vrstev PANI na skleněném substrátu

PANI vzorky byly připraveny in-situ polymerizací anilinu smícháním dvou předem připravených roztoků (viz. kap. 3.1.2).

Nejdřív byla skleněná sklíčka (76 mm x 26 mm x 1 mm) řádně očištěna mýdlovým roztokem, opláchnuta destilovanou vodou a etanolem a následně vysušena. Aby bylo

zabráněno pokrytí sklíček PANI z obou stran, byla na jednu ze stran nanесena vrstva lepicí pásky.

Těsně poté, co došlo ke smíchání obou reakčních roztoků, bylo skleněné sklíčko, předem uchycené do svorek na stojanu, ponořeno do kádinky. Po vnoření sklíčka do roztoku začala probíhat polymerace, docházelo ke změně zbarvení z počáteční modré na tmavě zelenou a vytváření tenké vrstvy PANI na skleněném substrátu. Během polymerizačního procesu byla skleněná sklíčka z reakčních směsí vytahována po 10, 20 a 30 minutách, opláchnuta 0,2M kyselinou chlorovodíkovou, poté etanolem a nakonec vysušena. Všechny připravené vzorky byly označeny jako PANI\_*D*\_*T*, kde *D* je datum přípravy vzorku a *T* označuje depoziční čas, tj. doba ponoření sklíčka v reakční směsi.

### 3.1.4 Vodivost PANI vrstev

Podle [28] byla vodivost PANI vrstev měřena pomocí přiložení neměnného stejnosměrného napětí a využitím lineárních měděných elektrod. Tato speciální aparatura byla vyvinuta tak, aby eliminovala vliv strukturální nehomogenity na vodivost PANI vrstev. Použité stejnosměrné napětí bylo 9,5 V a měřená oblast o délce 60 mm (vzdálenost elektrod od skleněného substrátu + jeho šířka) byla uprostřed tenké PANI vrstvy. Naměřené hodnoty vodivosti pro PANI vrstvy s různým depozičním časem jsou zaznamenány v tabulce (Tab. 1).

Maximální vodivost byla naměřena pro vrstvu PANI\_20. Tyto výsledky vysvětluje Ramanova spektroskopie, měřená pomocí Ramanova mikroskopu Xplora<sup>TM</sup> (HORIBA Jobin Yvon, Francie) využívajícího k excitaci laser o  $\lambda = 532$  nm. Získaná spektra [28] zaznamenávají ukončení procesu polymerace a maximální protonaci, spojenou s vysokou vodivostí, právě u této 20min vrstvy.

**Tab. 1** Naměřené hodnoty vodivosti PANI vrstev (podle [28])

Vrstva	Vodivost [S.cm <sup>-1</sup> ]
PANI_10	1,279
PANI_20	1,828
PANI_30	1,491

Jak již bylo zmíněno v kap. 2.3.3.6 AFM lze použít pro měření elektrických vlastností a tedy i vodivosti, avšak toto téma bude předmětem dalšího navazujícího výzkumu. Tato práce je zaměřena především na charakterizaci povrchu jednotlivých vrstev, jako je jejich morfologie, drsnost, tloušťka a adheze.

## **3.2 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH VRSTEV POMOCÍ AFM**

### **3.2.1 Úprava vzorku pro měření pomocí AFM**

Z původních sklíček byla odříznuta část velikosti přibližně 10 mm x 26 mm x 1 mm. Aby byl vzorek v mikroskopu stabilní a nedocházelo k jeho posunu, byla na něj zespodu oboustrannou lepicí páskou připevněna magnetická podložka. Vzorek byl poté vložen do mikroskopu a začalo probíhat měření.

Magnetická podložka a ani lepicí páska nemají žádný vliv na probíhající měření.

### **3.2.2 Použitý přístroj**

Pro měření byl použit mikroskop SOLVER NEXT (Obr. 25) ruské firmy NT-MDT, který umožňuje většinu známých metod mikroskopie skenující sondou z oblasti AFM a STM režimů. Mikroskop se vyznačuje tím, že s jedním skenerem lze skenovat velké plochy až do rozsahu 100x100x10  $\mu\text{m}$  a zároveň získat snímky s vysokým rozlišením.



**Obr. 25** Mikroskop STM SOLVER NEXT ruské firmy NT-MDT [30]

Součástí přístroje je duální systém řízení hlavy pro měření metodou jak AFM, tak STM bez složité výměny hlavic. Dále uzavíratelná komora, jež po vložení vzorku vytvoří homogenní prostředí a zabrání působení nepříznivých vnějších vlivů. Při otevření komory dochází k vypnutí laserového paprsku. V komoře je umístěn kamerový systém umožňující nastavení polohy vzorku tak, aby se část určená k měření nacházela pod raménkem s hrotem. Maximální velikost měřeného vzorku je v 20 mm v průměru a 10 mm na výšku, hmotnost nesmí přesáhnout 100 g.

I když je mikroskop umístěn na antivibračním stole, je nutno se během měření vyvarovat většímu hluku a otřesům [30].

### 3.2.3 Nastavení měření a měřicího přístroje

Jelikož měření různých charakteristik vrstev PANI neprobíhá při stejném nastavení mikroskopu atomárních sil, je třeba před samotným měřením zvolit a nastavit parametry skenování. Jako první je nejdůležitější volba režimu, v němž bude AFM pracovat, a poté výběr vhodného raménka s hrotem.

Pracuje-li mikroskop v kontaktním režimu, stačí před samotným měřením naladit laser, přistát hrotem na vzorek a dále pak nastavit:

- *SetPoint*, což je síla působící na vzorek. Pokud se nastaví hodnota velmi malá, dochází ke ztrátě kontaktu mezi hrotem a vzorkem a hrot na něj netlačí. Naopak je-li síla příliš velká, dochází ke vzniku artefaktů (viz. kap. 2.3.3.7) a v horším případě i k poškození vzorku či zlomení raménka.
- *Gain* udávající citlivost zpětné vazby na nerovnosti povrchu. Při jeho snižování se vyhlazuje zašumění, ale mohou zanikat drobné struktury v obraze.
- *Size* - velikost skenované oblasti, která se udává v  $\mu\text{m}$  a rozlišení obrazu – *Area select* (obvykle 512 x 512 bodů).
- *Rate* neboli rychlost skenování jednoho řádku uváděna v Hz.

Při práci v semikontaktu je potřeba také naladit rezonanční frekvenci raménka, a to buď automaticky, nebo manuálně v závislosti na tom, jak velká fyzická výchylka je potřebná pro skenování daných vzorků. Fyzická výchylka je určena z maximální výšky vzorku [15].

### 3.2.4 Charakterizace morfologie

Jelikož jsou polymery měkké látky, je pro měření morfologie a drsnosti vrstev PANI nejvhodnější měření v semikontaktním režimu. Jako optimální volba byly následně vybrány měřicí sondy NSG30 a NSG10 (NT-MDT), jež se svými parametry pro měření jeví jako nejvhodnější. Zkratka „NSG“ značení hrotů symbolizuje „N“ (z angl. Non-contact) pro měření těmito sondami v nekontaktním (popř. v semikontaktním) režimu, „S“ (z angl. Silicon) znamenající, že se jedná o křemíkové hroty a „G“ (z angl. Golden) značí pokrytí plochy raménka tenkou zlatou vrstvičkou pro lepší odrazivost laserových paprsků. Základní parametry ramének jsou zaznamenány v tabulce (Tab. 2).

**Tab. 2** Základní parametry ramének pro měření morfologie a drsnosti PANI vrstev

	Délka ( $\mu\text{m}$ )	Šířka ( $\mu\text{m}$ )	Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	Rezonanční frekvence (kHz)			Tuhost (N/m)		
				Min	běžná	Max	min	běžná	Max
NSG30	$95 \pm 5$	$30 \pm 3$	$2,0 \pm 0,5$	140	240	390	3,1	11,8	37,6
NSG10	$125 \pm 5$	$40 \pm 5$	$4,0 \pm 0,5$	240	320	440	22	40	100

Přes kamerový systém umístěný uvnitř mikroskopu bylo na vzorku vybráno místo k měření, naladěn laser a vhodná rezonanční frekvence. Jako optimální rychlost skenu se nastavila hodnota 1 Hz a velikost skenované oblasti na požadovanou velikost v  $\mu\text{m}$  (viz níže) s rozlišením 512x512 bodů. Citlivost zpětné vazby a síla působící na vzorek (*gain* a *setpoint*) se měnily v závislosti na vzorku a typu raménka, průběhu samotného měření, okolních podmínkách a působících vnějších vlivech. Poté se již mohlo přejít k vlastnímu měření.

Při samotném skenování byly získávány výsledné snímky, které byly následně v softwarovém programu Gwyddion zpracovány a upraveny. Konečné topografie vrstev PANI byly zobrazeny ve 2D a 3D obrazech, z nichž byla charakterizována morfologie vrstev, určena

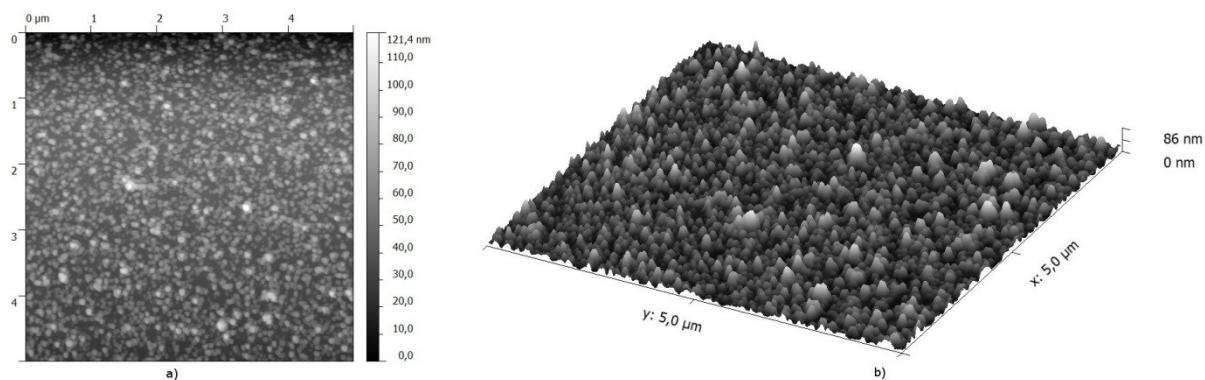
přibližná výška a průměrná velikost zrna a drsnost. Tyto získané informace byly mezi jednotlivými vrstvami porovnávány, v závislosti na depozičním čase se hledaly rozdíly a zejména byl pozorován růst samotné tenké PANI vrstvy.

Výškové hodnoty v jednotlivých bodech, tj. ve směru osy  $z$  (kolmé k rovině  $x, y$ ), jsou ve snímcích zobrazeny barevnou stupnicí umístěnou na obrazech po pravé straně. Hodnoty na osách  $x$  a  $y$  jsou v  $\mu\text{m}$  a na ose  $z$  v nm nebo  $\mu\text{m}$ . Na 3D obrazech se maximum na ose  $z$  rovná hodnotě výšky nejvyššího zrna vzorku.

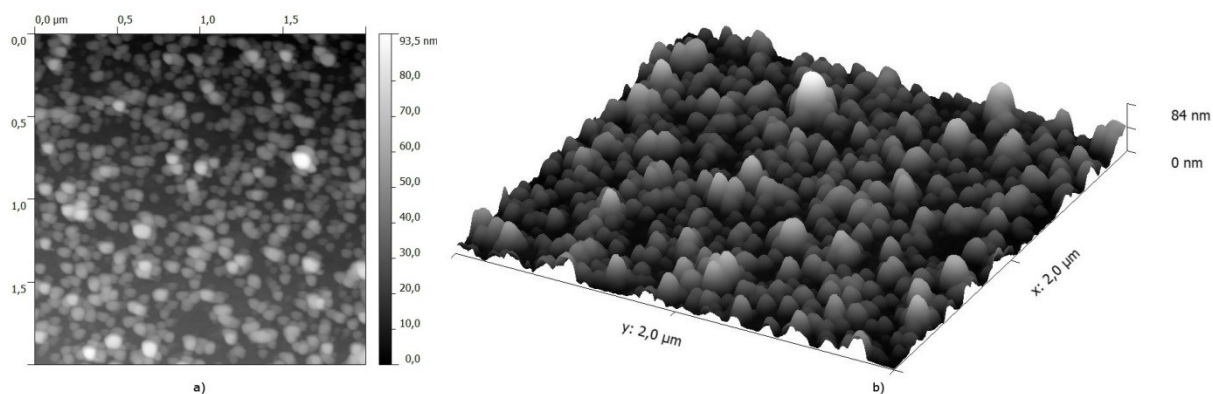
Velikost skenu je  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (Obr. 26, Obr. 29, Obr. 31) a  $2 \times 2 \mu\text{m}$  (Obr. 27, Obr. 30, Obr. 32), přičemž u vrstvy PANI\_7.10.\_10 byl pořízen ještě detailnější sken, a to  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (Obr. 28).

Na skenech níže (Obr. 26, Obr. 27, Obr. 28) je zachycena topografie vrstvy PANI\_7.10.\_10. Sklíčko s touto vrstvou bylo v reakční směsi nejkratší dobu (10 minut) a na snímku lze pozorovat počátek vytváření vrstvy. Jsou vidět zrna PANI s malou tendencí shlukování do větších klastrů. Pokrytí skleněného substrátu se jeví homogenní, avšak zrna zatím nepokrývají celou plochu a netvoří souvislou vrstvu.

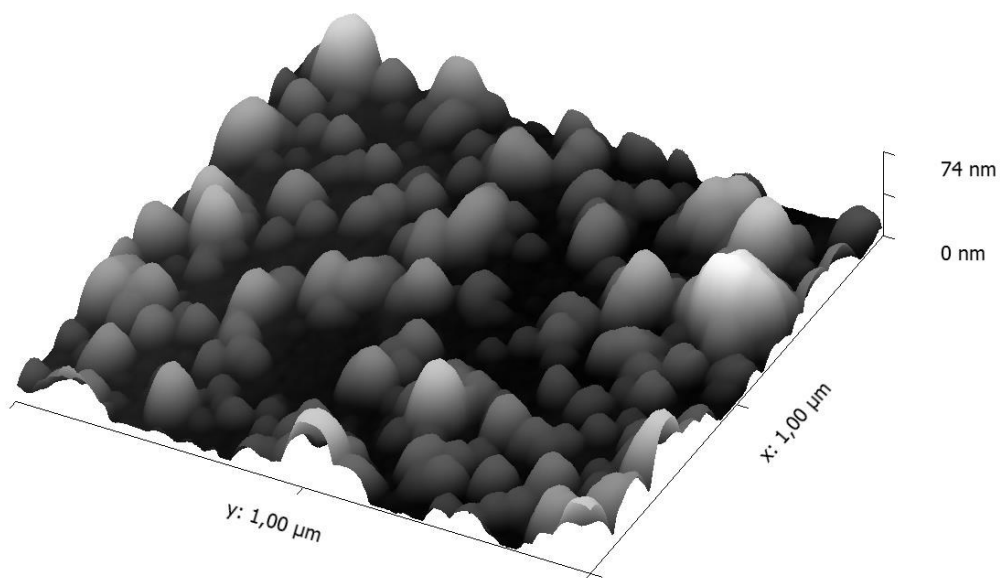
Jednotlivá zrna mají typický „kopečkovitý“ tvar s průměrnou výškou okolo 30 nm a průměrem u základny v rozmezí 60 – 90 nm.



**Obr. 26** AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_10,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , a) 2D, b) 3D

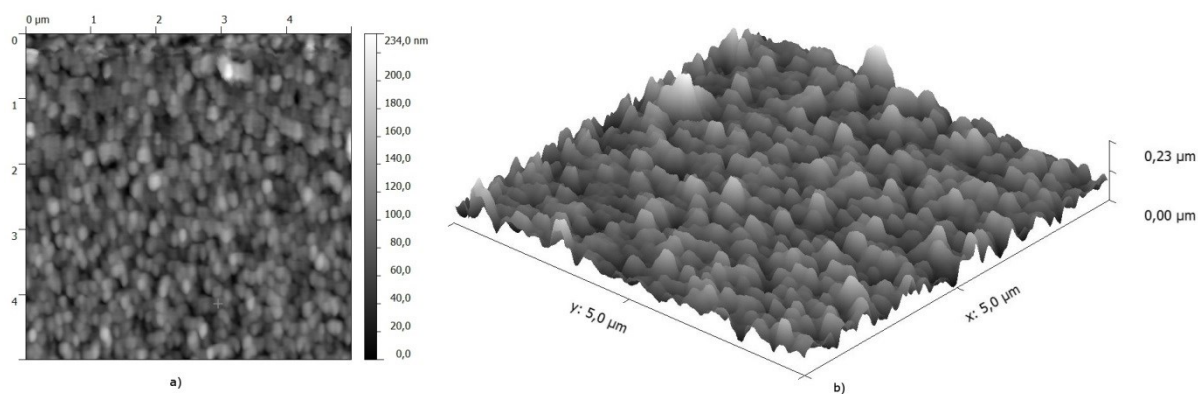


**Obr. 27** AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_10, 2x2μm, a) 2D, b) 3D

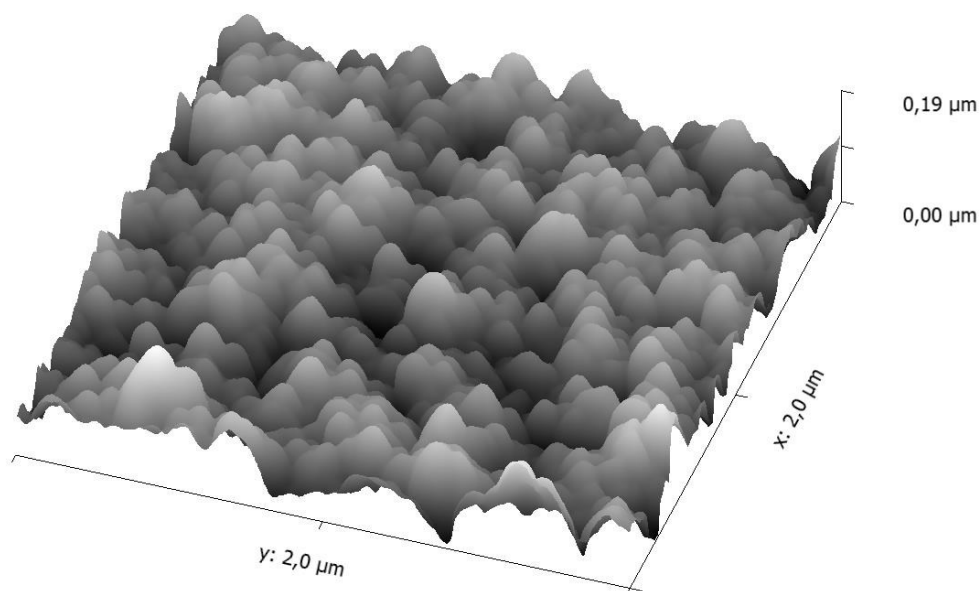


**Obr. 28** 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_10, 1x1μm

Na snímcích PANI\_7.10.\_20 (Obr. 29, Obr. 30) již lze pozorovat úplné pokrytí skleněné podložky částicemi PANI. U jednotlivých zrn je zaznamenán nárůst průměrné výšky na 82 nm a průměru u základny na cca 200 nm, samotná zrna přestávají být oddělená a dochází k jejich slučování s následným vytvářením vrstvy.



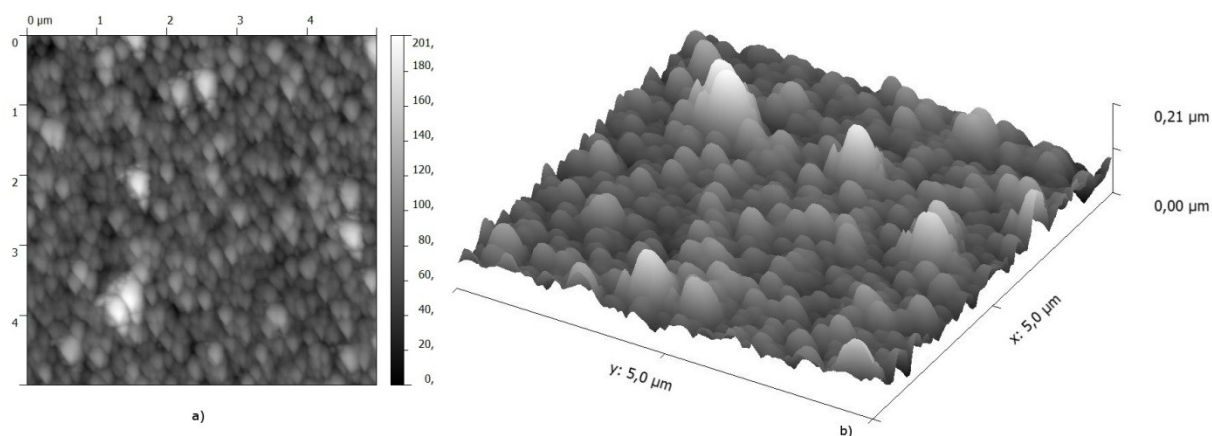
**Obr. 29** AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_20, 5x5μm, a) 2D, b) 3D



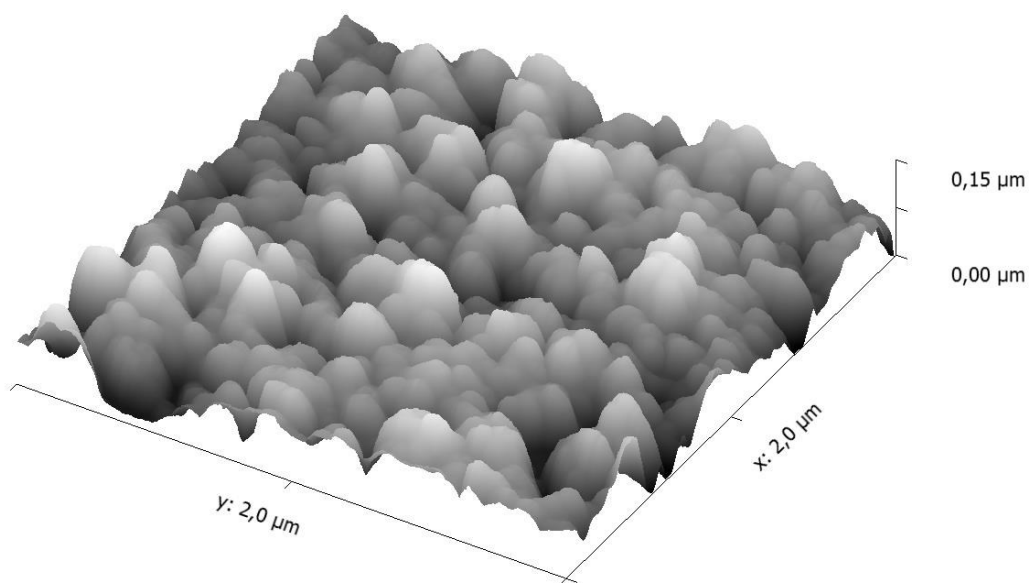
**Obr. 30** 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_20, 2x2μm

Na obrazech vrstev PANI\_7.10.\_30 (Obr. 31, Obr. 32) vidíme, že během dalších desítek depozičních minut, při kterých je sklíčko umístěno v reakčním roztoku, dochází k zaplňování mezer mezi jednotlivými zrny, což způsobuje jejich zanikání a vytvoření souvislejší PANI vrstvy. Jednotlivá zrna se více zaoblují, průměr u základny se zvětšil na cca 240 nm a výška odpovídá 72 nm.





**Obr. 31** AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_30, 5x5μm, a) 2D, b) 3D

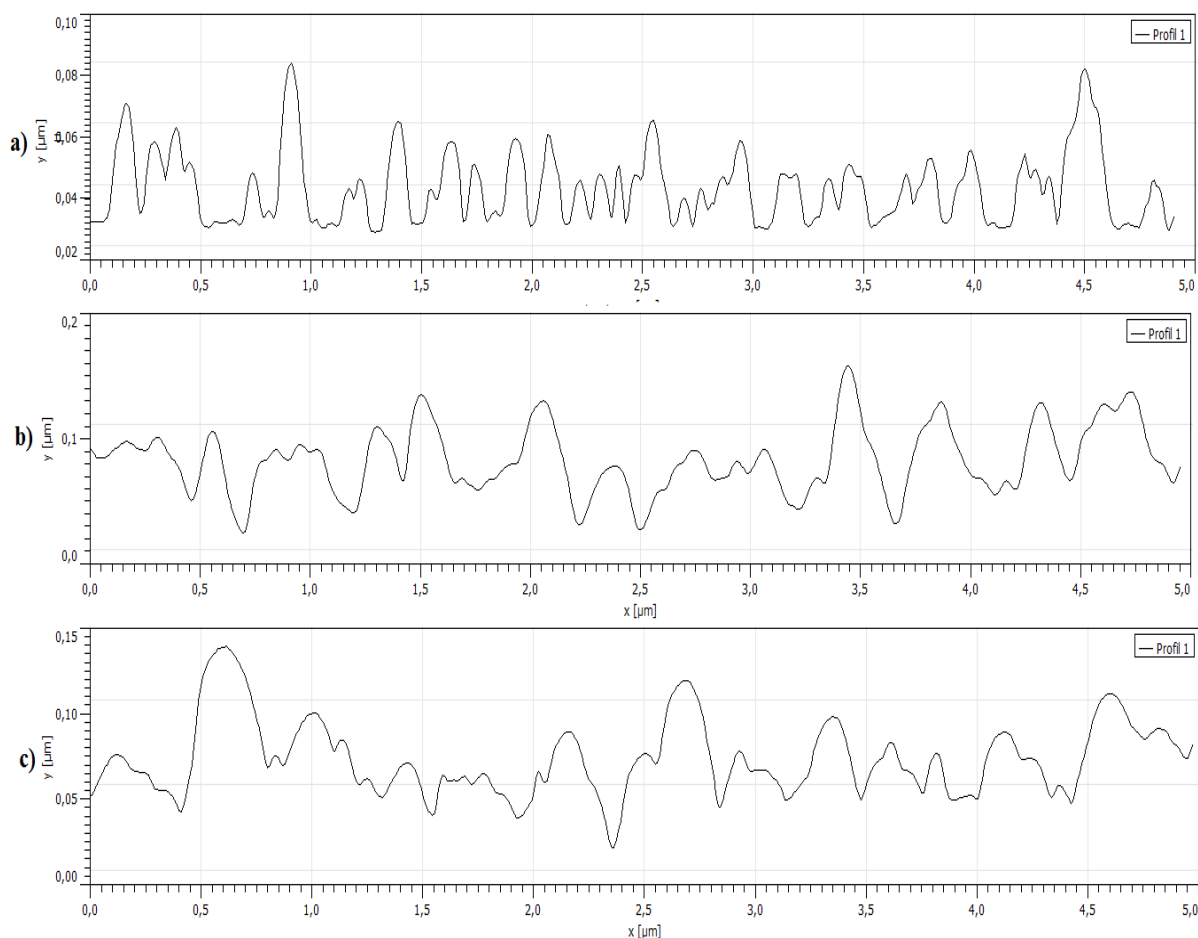


**Obr. 32** 3D AFM obraz topografie vrstvy PANI\_7.10.\_30, 2x2μm

### 3.2.5 Určení drsnosti

Profily drsnosti potvrzují výše zmíněná fakta. U PANI vrstev deponovaných po dobu 10 minut (Obr. 33a) jsou velmi dobře patrná jednotlivá separovaná zrna, na rozdíl od profilu drsnosti PANI\_7.10.\_20 (Obr. 33b), kde lze pozorovat spojování zrn a vytváření souvislé vrstvy. U profilů PANI\_7.10.\_30 (Obr. 33c) je vidět zaoblování zrn a zaplňování mezer mezi nimi dalšími PANI částicemi, přičemž vrstva již příliš neroste, ale spíše vytváří ucelený film.

Jak aritmetická střední hodnota, tak kvadratická střední hodnota drsnosti je tedy maximální u vrstvy PANI s depozičním časem 20 minut, poté začíná pomalu klesat (Tab. 3).



**Obr. 33** Profily drsnosti vrstev PANI, a) PANI\_7.10.\_10, b) PANI\_7.10.\_20, c) PANI\_7.10.\_30

Aritmetická střední hodnota drsnosti a střední kvadratická hodnota drsnosti byly vyhodnoceny programem Gwyddion ze tří různých skenů velikosti  $5 \times 5 \mu\text{m}$  připravených vzorků vrstev PANI\_7.10.\_ $T$ , získané hodnoty zprůměrovány a zapsány do tabulky (Tab. 3). Kromě těchto dvou hodnot byly určeny také další statistické veličiny, a to střední hodnota (vážený průměr daného souboru hodnot, také tzv. aritmetický průměr výšek jednotlivých zrn), maximum (maximum výšky nejvyššího zrna) a medián (hodnota, jež dělí soubor hodnot výšek zrn na dvě stejně velké části). Všechny tyto hodnoty jsou shrnuty v tabulce (Tab. 3).

**Tab. 3** Hodnoty drsností a další statické veličiny vrstev PANI\_7.10.\_T

	Střední hodnota (nm)	Maximum (nm)	Medián (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
PANI_7.10._10	29,25	104,22	28,74	9,80	12,67
PANI_7.10._20	82,13	412,87	78,50	23,57	36,13
PANI_7.10._30	72,51	333,10	69,90	20,37	29,50

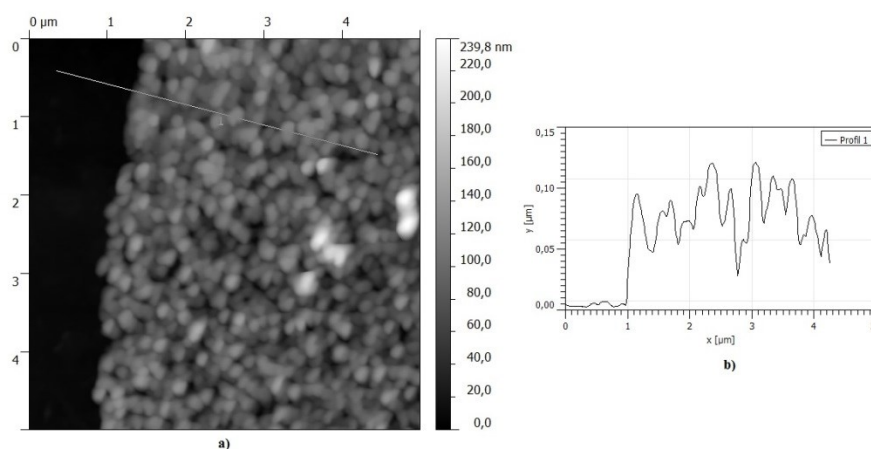
### 3.2.6 Měření tloušťky vrstev

Stejně jako studium morfologie, tak i měření tloušťky vrstev probíhalo v semikontaktním módu s měřicí sondou NSG30 (parametry ramének viz Tab. 2).

Na PANI vrstvě byla ostrým koncem pinzety vytvořena rýha sahající až na skleněný substrát a pomocí AFM se skenoval právě tento přechod (schod) mezi vrstvou a čistým sklem. Tloušťka vrstvy poté byla vyhodnocena v programu Gwyddion.

#### 3.2.6.1 Výpočet tloušťky PANI vrstev

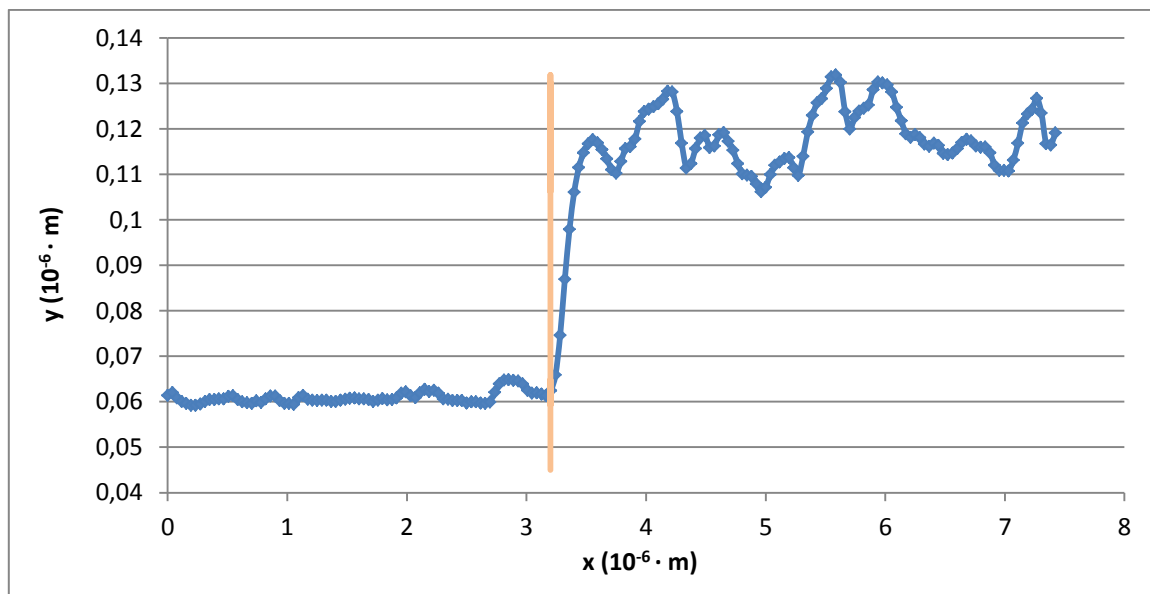
V prvním kroku byl na 2D obrazu vrstvy (Obr. 34a) vytvořen v programu profil schodu (Obr. 34b).



**Obr. 34** AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_20, a) 2D obraz, 5x5μm, b) profil přechodu

Poté byly jednotlivé body tohoto profilu použity pro vytvoření XY bodového grafu. Tento graf byl rozdělen v bodě, který odpovídal nejnižší hodnotě „schodu“, na dvě části (Graf 1).

**Graf 1** XY bodový graf profilu vrstvy PANI\_12.3.\_10

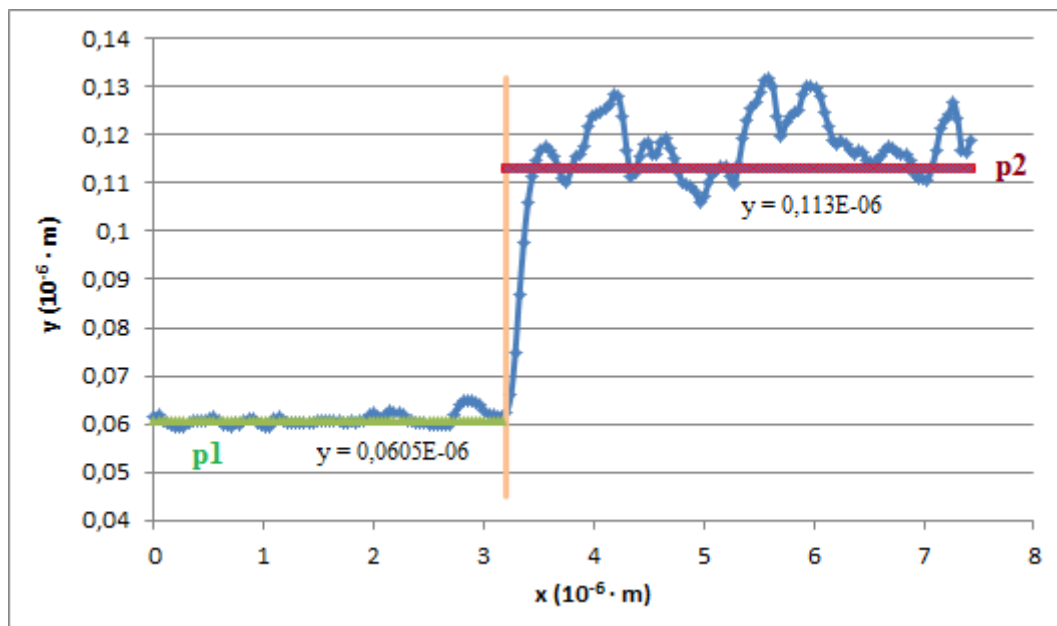


Každá z těchto částí grafu byla poté charakterizována přímkou popsanou rovnicí:

$$y = ax + b$$

kde  $a$  je směrnice přímky a  $b$  je úsek (vytnutý přímkou) na ose  $y$ . V tomto případě hodnota  $b$  odpovídá mediánu, jenž v daných dvou částech grafu dělí počet všech bodů na dvě stejně početné poloviny (Graf 2).

**Graf 2** Rozdělení grafu profilu vrstvy PANI\_12.3.\_10 na dvě části a jejich proložení přímkami p1 a p2



Právě pomocí hodnot  $b_1$  (přímky p1) a  $b_2$  (přímky p2) byla vypočtena hodnota  $h$  výšky vrstvy (schodu) podle rovnice (3.1).

$$h = b_2 - b_1 \quad (3.1)$$

Měření výšek schodů probíhalo u dvou sad vzorků, a to PANI\_7.10.\_T a PANI\_12.3.\_T. U každé vrstvy z dané sady se výška schodu určila ze tří různých profilů. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v tabulkách (Tab. 4, Tab. 5) a snímky těchto přechodů v kap. 3.2.6.2.

**Tab. 4** Tabulka naměřených hodnot pro vrstvy PANI\_D\_10 a PANI\_D\_20

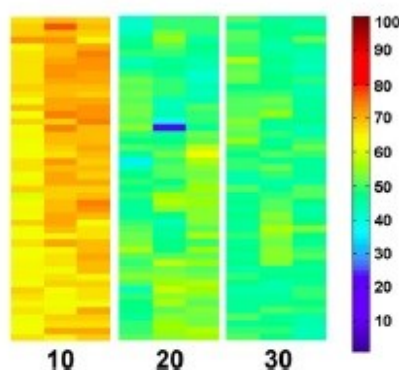
Výška schodu (nm)			Výška schodu (nm)		
i	PANI_7.10._10	PANI_12.3._10	i	PANI_7.10._20	PANI_12.3._0
1	9,32	52,50	1	71,70	71,40
2	9,87	56,10	2	70,20	71,40
3	10,37	51,00	3	70,30	70,70
$\bar{h}$	11,00	53,20	$\bar{h}$	70,70	71,20

**Tab. 5** Tabulka naměřených hodnot pro vrstvy PANI\_D\_30

	Výška schodu (nm)	
i	PANI_7.10._30	PANI_12.3._30
1	66,70	67,10
2	64,00	74,30
3	73,00	78,00
$\bar{h}$	67,90	73,10

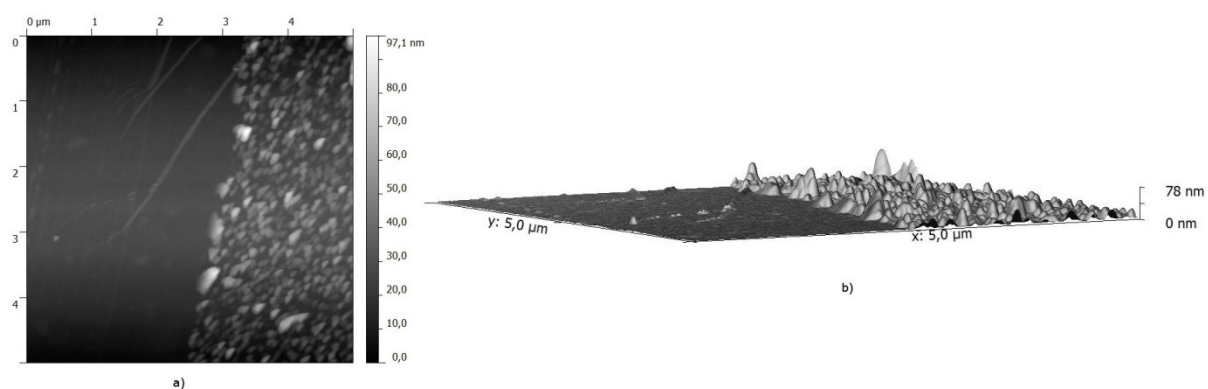
Rozdíly mezi naměřenými hodnotami výšky vrstev u sad z 7.10.2013 a 12.3.2014, zejména u vzorků s depozičním časem 10 minut, jsou způsobeny nehomogenitou deponované vrstvy.

V lit. [28] se optická nehomogenita připravených vrstev určovala z transmittance naměřené skenováním podél vzorku pomocí Spektrometru Optic Ocean USB2000 + VIS-NIR vybaveného multimodálními optickými vlákny. Jako zdroj sloužilo halogenové světlo o  $\lambda = 420 \text{ nm}$ . Sklíčka s PANI vrstvami byla rozdělena na tři části o velikosti cca 76 mm x 8,5 mm a poté ještě na obdélníky o velikosti cca 1,5 mm x 8,5 mm. Transmittance PANI vrstev byla měřena v každém z těchto obdélníků (Obr. 35) a získáno tak bylo sto padesát hodnot. Z naměřených hodnot optické transmittance podle [28] je po 10 minutách setrvání sklíčka v reakční směsi homogenita vrstvy nejnižší a tudíž je možno v různých částech vrstvy naměřit různé výšky vrstvy. Modrá ploška v mapě prostředního vzorku (Obr. 35) je kazem (škrábnutím) na deponované vrstvě.

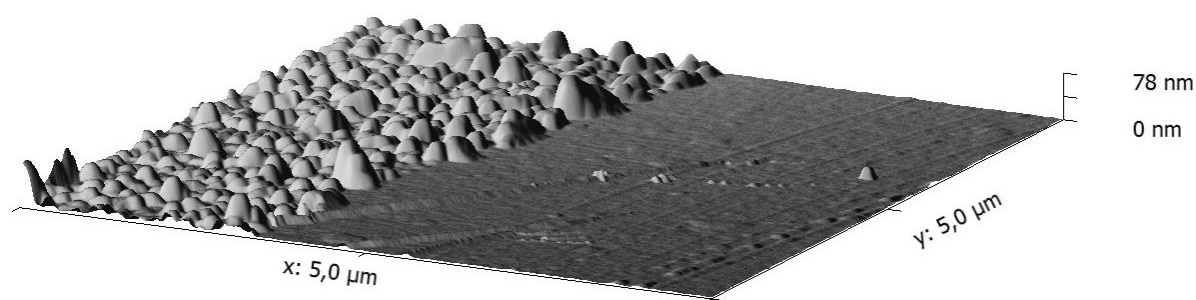


**Obr. 35** Mapování transmittance pro  $\lambda = 420 \text{ nm}$  vrstev PANI pro různé depoziční časy, upraveno podle [28]

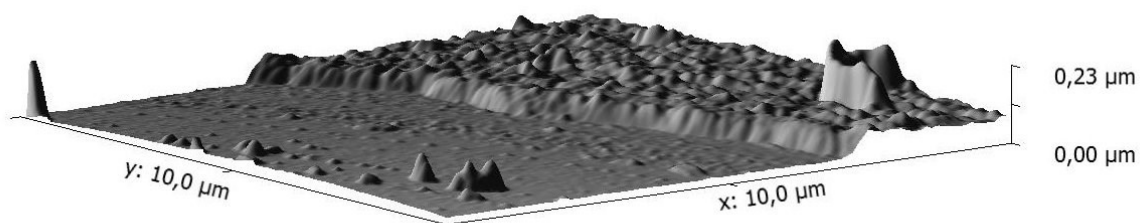
### 3.2.6.2 Snímky přechodů mezi sklem a PANI vrstvou



**Obr. 36** AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_10, 5x5μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz

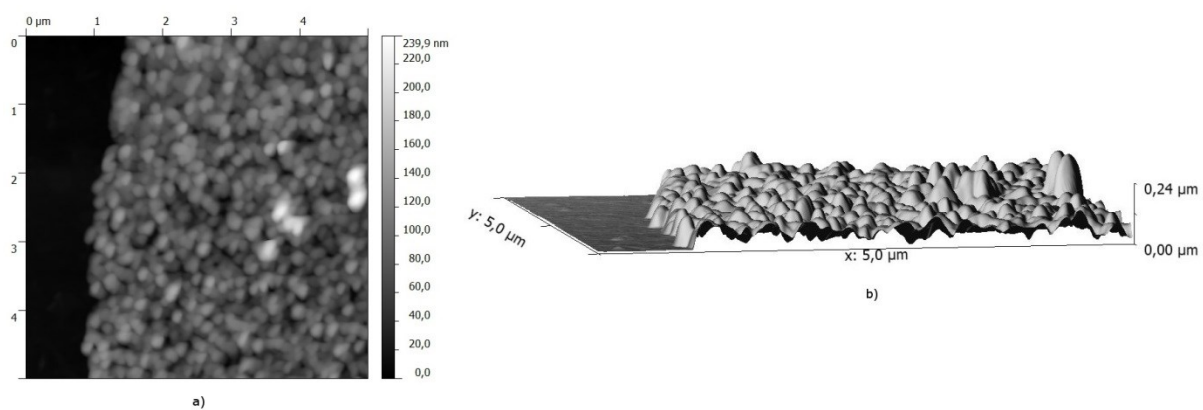


**Obr. 37** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_10, 5x5μm

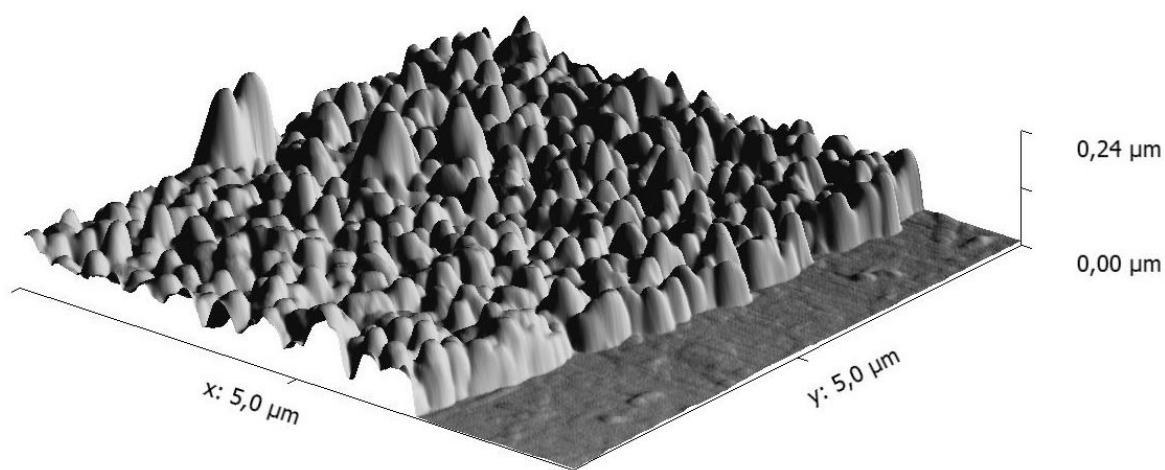


**Obr. 38** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_12.3.\_10, 10x10μm

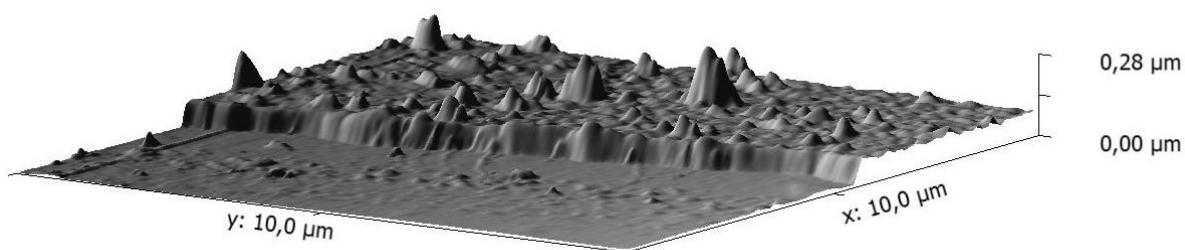




**Obr. 39** AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_20, 5x5μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz

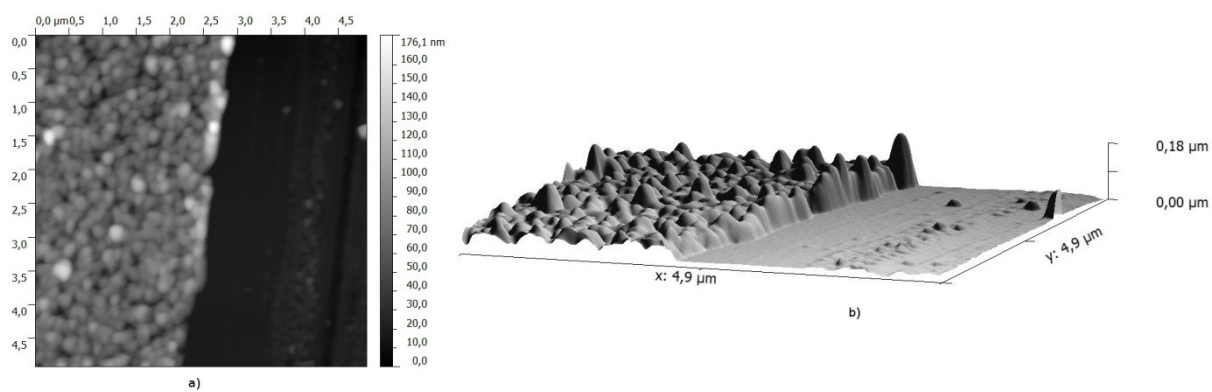


**Obr. 40** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_20, 5x5μm

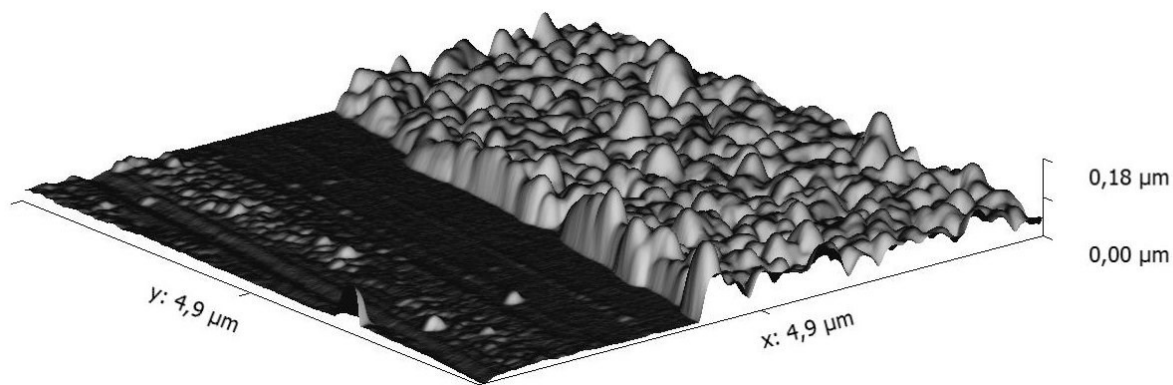


**Obr. 41** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_12.3.\_20, 10x10μm

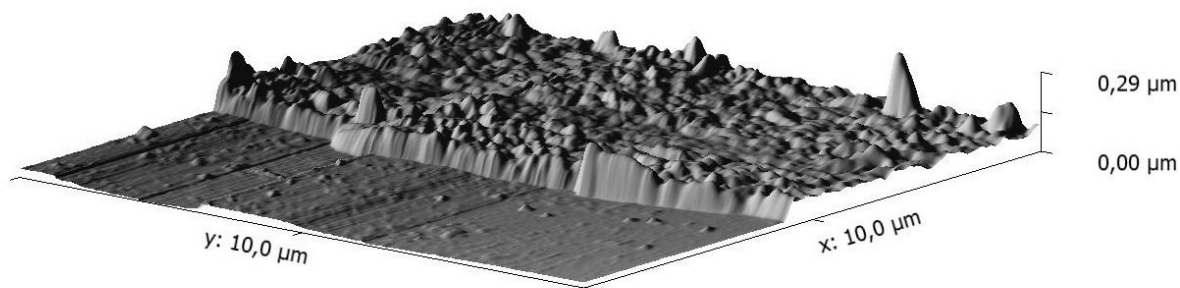




**Obr. 42** AFM obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_30, 4,9x4,9μm, a) 2D obraz, b) 3D obraz



**Obr. 43** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_7.10.\_30, 4,9x4,9μm



**Obr. 44** AFM 3D obraz přechodu mezi sklem a vrstvou PANI\_12.3.\_30, 10x10μm

### 3.2.7 Měření adheze

Adheze neboli přilnavost PANI vrstev k různým prvkům, sloučeninám, povrchům a povlakům může mít velký vliv pro jejich další aplikace.

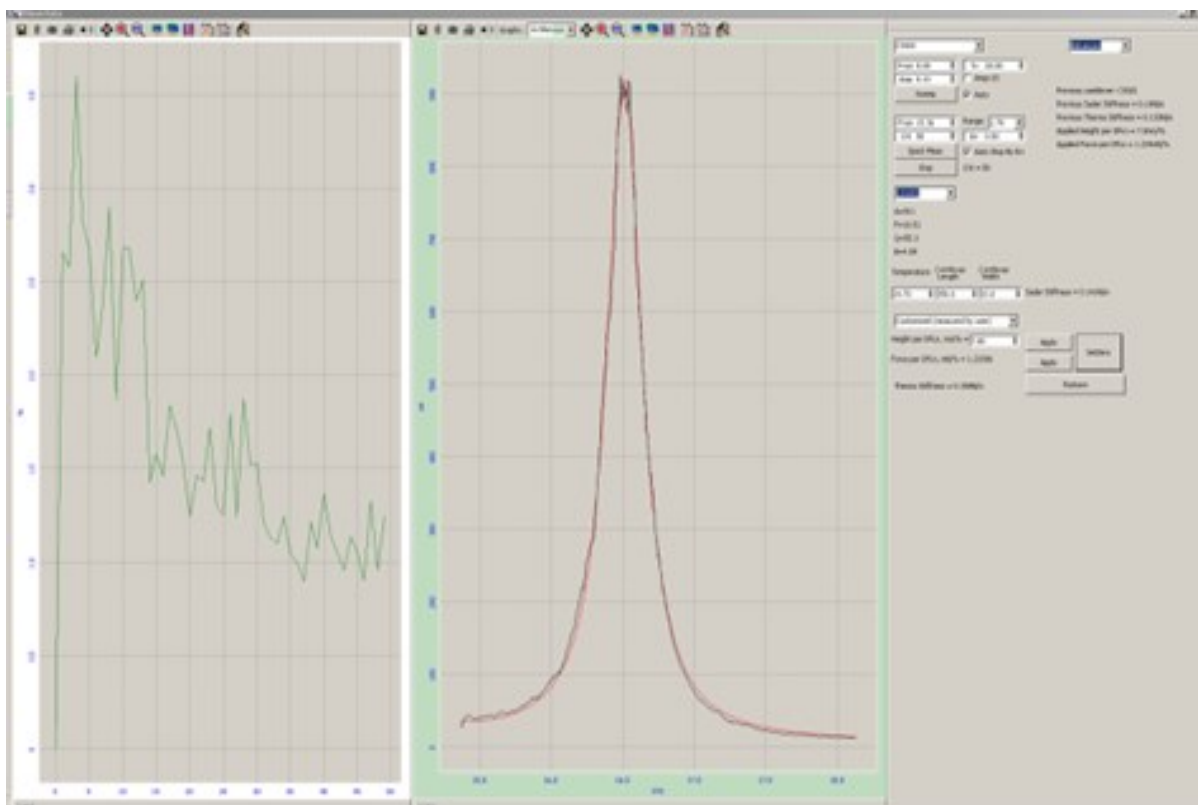
Tato charakteristika byla u připravených vzorků měřena pomocí bodové (silové) spektroskopie a samotné měření probíhalo v kontaktním módu. Pro něj byla vybrána sada sond s modifikovaným hrotem (potaženým vrstvou zlata) a pro srovnání také sada hrotů bez vrstvy. Měřila se tedy adheze PANI vrstev ke zlatu a porovnávala se s přilnavostí k čistému křemíkovému hrotu. Základní charakteristiky použitých ramének jsou shrnuty v tabulce (Tab. 6). Zkratka „CSG01“, popř. „CSG01/Au“, u značení hrotů symbolizuje totéž, co v případě hrotů „NSG“ (viz. kap. 3.2.4) s tím rozdílem, že „C“ (z angl. Contact) značí měření těmito hroty v kontaktním módu a „Au“ pokrytí hrotu vodivou vrstvičkou zlata.

**Tab. 6** Parametry ramének použitých pro měření adheze PANI vrstev v kontaktním módu

Typ sondy	Délka ( $\mu\text{m}$ )	Šířka ( $\mu\text{m}$ )	Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	Rezonanční frekvence (kHz)			Tuhost (N/m)		
				Min	Normal	Max	Min	Normal	Max
CSG01/Au	$350 \pm 5$	$30 \pm 3$	$1,0 \pm 0,5$	4	9,8	17	0,003	0,03	0,13
CSG01	$350 \pm 5$	$30 \pm 3$	$1,0 \pm 0,5$	4	9,8	17	0,003	0,03	0,13

Při těchto měřeních hraje velmi významnou roli poloměr zakřivení a hloubka „vpichu“ hrotu a tuhost raménka, zejména v případě, chtěli bychom porovnat naměřené hodnoty s hodnotami namodelovanými či měřenými jinou technikou.

Typické tuhosti jednotlivých ramének uvedené v tabulce (Tab. 5) jsou pouze orientační a skutečné tuhosti musí být určeny experimentálně. Jednou z metod pro charakterizaci tuhosti raménka je použití Saderovy metody [31]. Tato metoda výpočtu vychází z použití skutečných naměřených hodnot délky, šířky a rezonanční frekvence raménka a teploty uvnitř mikroskopu (Obr. 45). Reálné hodnoty tuhosti ramének jsou uvedeny v tabulce (Tab. 7). Je zřejmé, že čím menší bude tuhost raménka, tím snáze se hrot od povrchu „odlepí“ a naopak.



**Obr. 45** Určení reálné hodnoty tuhosti raménka z jeho naměřené rezonanční frekvence, délky, šířky a teploty uvnitř mikroskopu

**Tab. 7** Reálné hodnoty tuhosti ramének

Typ sondy	Tuhost ramének (N/m)
CSG01/Au	0,127
CSG01	0,033

Poloměry křivostí hrotů jsou udány v tabulce (Tab. 8). V průběhu měření však může docházet k ulpívání částic PANI a pokrývání samotného hrotu, což ve výsledku jeho poloměr zvětšuje a zkresluje také naměřená data, protože poté dochází spíše k měření přilnavosti PANI k PANI. Z těchto důvodů je nezbytné měřicí sondu velmi často měnit.

**Tab. 8** Poloměry křivosti použitých hrotů

Typ sondy	Poloměr křivosti hrotu (nm)
CSG01/Au	~ 35
CSG01	6 (10)

Hloubka vniku hrotu do vzorku byla nastavena na 20 nm.

Jak už bylo výše zmíněno, měření adheze probíhá v kontaktním režimu. V tomto případě se však nejedná o skenování celého povrchu, nýbrž stačí pouze proskenovat pár linek (cca 40x512 bodů z nastavených 512x512) a na vzniklém obraze zvolit místo (bod) pro měření.

Jelikož jsou polymery měkké látky, nevznikají při měření v kontaktním módu moc pěkné a ostré obrazy a často taktéž dochází ke vzniku různých artefaktů (viz kap. 2.3.3.7). I přes tato omezení byla snaha provádět měření adheze na samotném vrcholku PANI zrn. Na obrázku níže je pro srovnání ukázáno, jak vypadá částečný sken provedený v kontaktním módu pro vrstvu PANI\_12.3.\_10 (Obr. 46a) a čisté sklo (Obr. 46b).

Probíhalo-li by měření např. mezi dvěma či více zrny, je zřejmé, že pro „odlepení“ hrotu od povrchu by byla zapotřebí větší síla, tj. naměřená adhezní síla by byla v porovnání s prvním případem větší.

a)

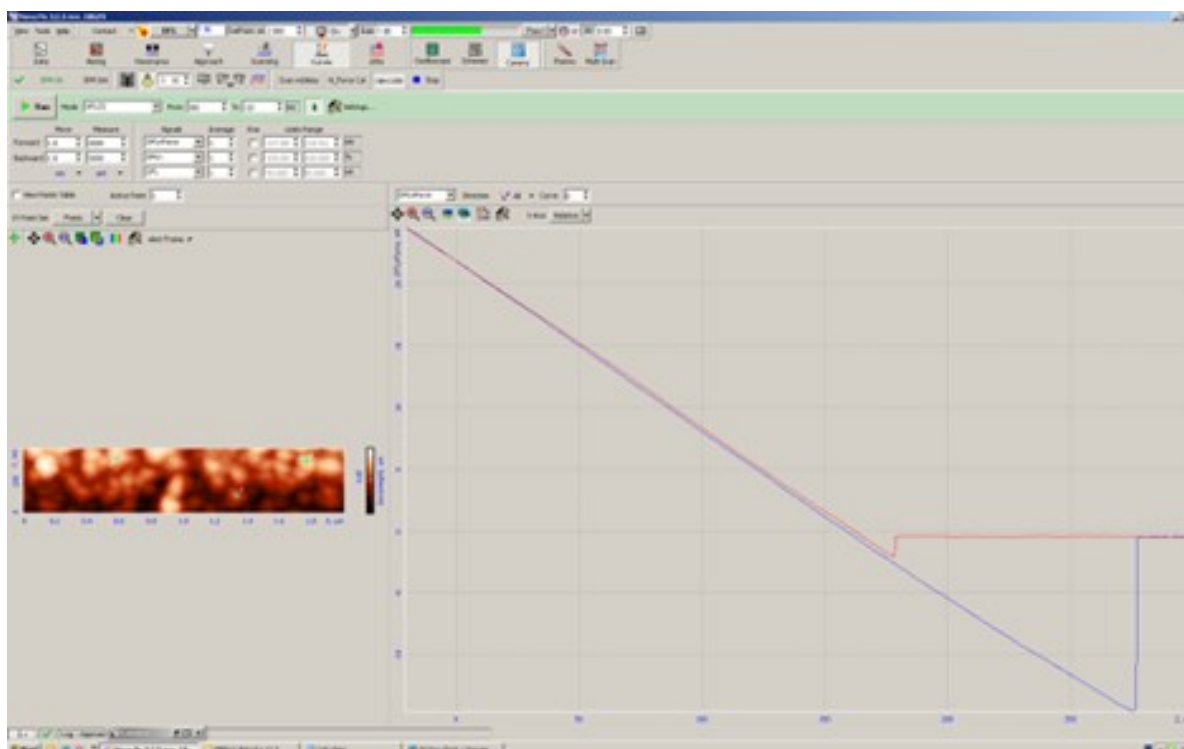


b)



**Obr. 46** Ukázka částečného AFM obrazu pořízeného v kontaktním režimu,  
a) PANI\_12.3.\_10, b) čistá skleněná podložka

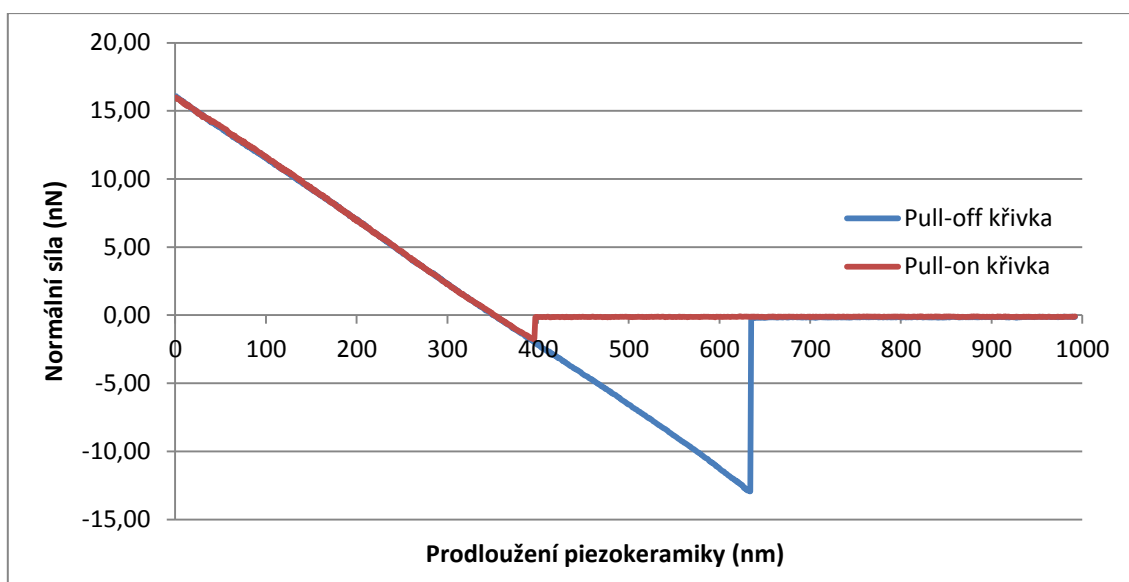
Nulovacím měřením se nejdříve musí vytvořit základní linie, poté již může probíhat samotné měření adhezních křivek, z nichž je možno v programu Gwyddion určit sílu potřebnou pro „odlepení“ hrotu od povrchu vzorku. Na obrázku (Obr. 47) je ukázka toho, jak vypadá měření adhezních sil pro vzorek PANI\_12.3.\_10.



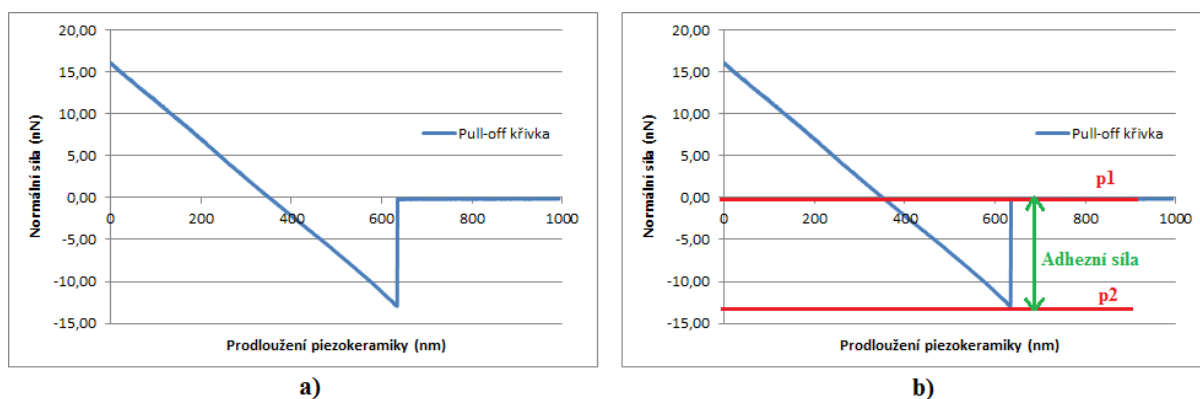
**Obr. 47** Ukázka měření adhezních sil pro vrstvu PANI\_12.3.\_10

Adhezní křivky byly měřeny na vzorcích PANI\_12.3.\_T. V grafu (Graf 3) je vykreslen typický průběh adhezní křivky pro sondu CGS01/Au, tj. sonda s hrotem pokrytým zlatou vrstvičkou, a vrstvu PANI\_12.3.\_10. Přítomnost adhezních sil působících mezi hrotem a vzorkem je dokázána existencí typické adhezní F-D křivky (pull-on a pull-off křivek).

**Graf 3** Typická adhezní křivka pro hrot pokrytý zlatou vrstvou a vrstvu PANI\_12.3.\_10



Z těchto křivek byly následně v programu Gwyddion určeny adhezní síly, a to z pull-off křivky (Obr. 48a) vyhodnocením kolmé vzdálenosti mezi přímkou p1, která prochází nulovou polohou raménka, a přímkou p2, rovnoběžnou s přímkou p1 a procházející minimem pull-off křivky (Obr. 48b).



**Obr. 48** a) Pull-off křivka vrstvy PANI\_12.3.\_10, b) určení adhezních sil z kolmé vzdálenosti mezi přímkami p1 a p2

Měření adheze probíhalo na každém vzorku na třech různých zrnech, výsledky byly zprůměrovány, zapsány do tabulky (Tab. 9) a pro srovnání byly provedeny měření adheze použitými a čistými hroty na čisté skleněné podložce (Tab. 10).

**Tab. 9** Naměřené adhezní síly pro vzorky PANI\_12.3.\_T

Typ sondy/Vrstva	Adhezní síly (nN)		
	PANI_12.3._10	PANI_12.3._20	PANI_12.3._30
CSG01/Au	<b>13,73</b>	<b>13,18</b>	<b>11,61</b>
CSG01	<b>2,28</b>	<b>2,12</b>	<b>1,89</b>

**Tab. 10** Naměřené adhezní síly pro čisté a použité sondy na čisté skleněné podložce

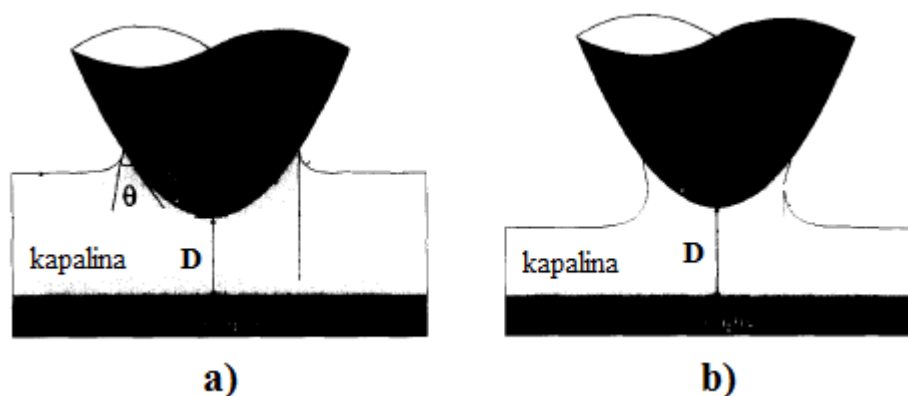
Sonda	Adhezní síly [nN]
	Čistá skleněná podložka
Čistá CSG01/Au	<b>7,89</b>
Použitá CSG01/Au	<b>7,25</b>
Čistá CSG01	<b>1,81</b>
Použitá CSG01	<b>2,33</b>

Z výše uvedených naměřených výsledků lze vypožorovat, že vrstvy PANI vykazují určitou adhezi ke zlatu, nejvyšší je zaznamenána u vrstvy s depozičním časem 10 minut, avšak od ostatních vrstev se moc neliší. Taktéž v porovnání s adhezními silami pro čistý a použitý pozlacený hrot na čistém skleněném substrátu lze vidět u PANI vrstev nárůst adhezních sil skoro až o polovinu naměřených hodnot.

V případě křemíkových hrotů bez zlaté vrstvy jsou naměřené adhezní síly minimální a od hodnot adheze naměřené na čistém skle se liší jen minimálně, proto lze v tomto případě konstatovat, že PANI vrstvy nevykazují téměř žádnou adhezi ke křemíku.

Tabulka (Tab. 10) také dokazuje, že během měření nedochází k žádnému nebo úplně minimálnímu zachytu PANI částic na měřících hrotech.

U měření adhezních sil však nastává jeden problém. Jelikož měření v mikroskopu neprobíhá ve vakuu, ale při určitých okolních podmínkách, zahrnujících taktéž velmi důležitou vlhkost, musí být brány v potaz i kapilární síly působící mezi vzorkem a hrotem a vznikající v důsledku vytvoření menisku tenké vrstvičky vody naadsorbované na samotném povrchu vzorku. Díky vysoké povrchové energii tato vrstva zabraňuje „odlepení“ hrotu z povrchu a přispívá k silám adhezním (Obr. 49) [32].



**Obr. 49** Meniskus vodní vrstvy naadsorbované na povrchu vzorku během a) přibližování a b) oddalování hrotu od povrchu,  $D$  je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem,  $\theta$  je kontaktní úhel mezi vrstvou vody a hrotem, upraveno podle [32]

Kapilární síly jsou závislé na poloměru křivosti hrotu  $R$  [nm], povrchovém napětí  $\gamma_L$  [ $\text{J} \cdot \text{m}^2$ ], kontaktním úhlu  $\theta$  [°] vyobrazeném na obrázku (Obr. 49), vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem  $D$  [nm] a relativní vlhkosti  $H_r$  podle rovnice (3.1) [32]:

$$F = - \frac{4\pi R \gamma_L \cos \theta}{[1 + D \log H_r]/1,08 \cos \theta} \quad (3.2)$$

I když se vlhkost v mikroskopu při měření adheze PANI vrstev pohybovala kolem 35 % a kapilární síly byly tudíž velmi malé, jsou hodnoty naměřených adhezních sil uvedené v tabulkách (Tab. 9, Tab. 10) z tohoto důvodu pouze relativní a pro jejich zpřesnění by bylo potřeba dalších výpočtů nebo realizace experimentu pomocí mikroskopu atomárních sil s možností práce ve vakuu.



## 4 ZÁVĚR

Cílem předkládané diplomové práce bylo připravit polyanilinové (PANI) vrstvy na skleněném substrátu, následně je charakterizovat pomocí mikroskopie atomárních sil a popsat růst vrstvy, změnu morfologie a drsnosti v závislosti na depozičním čase, tj. setrváním skleněných sklíček v reakční směsi. Dále také bylo úkolem prokázat existenci adheze PANI vrstev ke zlatu.

Vodivými polymery můžeme označit poměrně novou skupinu materiálů s unikátními vlastnostmi vytvořenou a studovanou zejména v několika posledních desetiletích. Tato práce byla zaměřená na shrnutí dosavadních poznatků o jejich struktuře, vlastnostech, vodivosti a přípravě. V kap. 2.2 je uveden jeden z nejznámějších vodivých polymerů, polyanilin, jeho specifické vlastnosti, formy a morfologie, dále jeho příprava a použití. Poslední kapitola teoretické části se zabývá mikroskopií atomárních sil jako vhodné experimentální techniky pro charakterizaci těchto nových materiálů.

Pro praktickou část bylo in-situ polymerizací anilinu připraveno několik sad polyanilinových vrstev na skleněném substrátu, přičemž každá sada obsahovala tři vrstvy, jež se od sebe vzájemně lišily délkou depozičního času. Skleněná sklíčka byla ze směsi vytahována po 10, 20 a 30 minutách. Vrstvy byly označeny PANI\_ $D$ \_ $T$ , kde  $D$  je datum přípravy vrstev a  $T$  depoziční čas. U těchto připravených vzorků byla pomocí mikroskopie atomárních sil charakterizována morfologie, drsnost, tloušťka vrstev a adheze ke zlatu.

U vrstvy PANI\_7.10.\_10 bylo možno pozorovat počátek vytváření vrstvy. Byla vidět zrna PANI s malou tendencí shlukování do větších klastrů. Jednotlivá zrna měla typický „kopečkovitý“ tvar s průměrnou výškou okolo 30 nm a průměrem u základny v rozmezí 60 - 90 nm. Střední aritmetická a kvadratická střední drsnost u této vrstvy byly nejmenší, stejně tak jako samotná výška schodu, která byla u vrstvy PANI\_7.10.\_10  $h = 11$  nm a u vrstvy PANI\_12.3.\_10  $h = 53,20$  nm. Tento znatelný rozdíl byl způsobený nehomogenitou připravené vrstvy.

Vrstva PANI\_7.10.\_20 již úplně pokrývala skleněnou podložku částicemi PANI. U jednotlivých zrn byl zaznamenán nárůst průměrné výšky na 82 nm a průměru u základny na cca 200 nm. Drsnosti u této vrstvy byly nejvyšší a výška schodu se pohybovala kolem  $h = 71$  nm jak u vrstvy PANI\_7.10.\_20, tak u vrstvy PANI\_12.3.\_20.

Během dalších deseti depozičních minut, při nichž byla vytvořena vrstva PANI\_7.10.\_30, došlo k zaplňování mezer mezi jednotlivými zrny, způsobujícímu jejich zanikání, vytváření souvislejší PANI vrstvy a ve výsledku snižování její drsnosti. Jednotlivá zrna se více zaoblovala, průměr u základny se zvětšil na cca 240 nm a výška odpovídala 72 nm. Vrstva již dále nerostla a její tloušťka se pohybovala v průměrném rozmezí  $h = 68 - 73$  nm pro vrstvy PANI\_7.10.\_30 a PANI\_12.3.\_30.

U všech tří vrstev PANI\_12.3.\_ $T$  byla pozorována určitá adheze ke zlatu. Naměřené adhezní síly jednotlivých vrstev se vzájemně moc neodlišovaly, avšak v porovnání s adhezními silami pro čistý a použitý pozlacený hrot na čistém skleněném substrátu bylo možno pozorovat u PANI vrstev nárůst adhezních sil skoro až o polovinu naměřených hodnot. V případě křemíkových hrotů bez zlaté vrstvy byly naměřené adhezní síly minimální a od hodnot adheze na čistém skle se lišily jen minimálně. Lze konstatovat, že PANI vrstvy vykazovaly téměř žádnou adhezi ke křemíku.

V teoretické části této práce byl rozebrán i kompozit PANI/jíl a pomocí AFM možnost měření elektrických vlastností, tj. také vodivosti. Vize do budoucnosti tedy spočívají v přípravě různě modifikovaných PANI vrstev a společně s původním PANI určení jejich vodivosti využitím právě AFM.

## 5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A ODKAZŮ

- [1] STEJSKAL, Jaroslav. Polyanilin: vodivý polymer. In: *Http://archiv.otevrena-veda.cz/* [online]. 2006 [cit. 2013-09-19]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [2] OH, Seong-Geun a Seung-Soon IM. Electroconductive polymer nanoparticles preparation and characterization of PANI and PEDOT nanoparticles. *Current Applied Physics* [online]. 2002, vol. 2, issue 4, s. 273-277 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/S1567-1739(02)00108-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173902001086>
- [3] GUIMARD, Nathalie K., Natalia GOMEZ a Christine E. SCHMIDT. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* [online]. 2007, vol. 32, 8-9, s. 876-921 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670007000676>
- [4] PAVLÍČEK, David. *Vodivé a polovodivé polymery*. Ostrava, 2008. Studijní text. Ostravská univerzita.
- [5] NEŠPŮREK, Stanislav, PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé materiály: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír* [online]. 2001, č. 1 [cit. 2014-03-30]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanek/vodive-polymery>
- [6] STEJSKAL, Jaroslav, Irina SAPURINA a Miroslava TRCHOVÁ. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, vol. 35, issue 12, s. 1420-1481 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000705>
- [7] LASLAU, Cosmin, Zoran ZUJOVIC a Jadranka TRAVAS-SEJDIC. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, vol. 35, issue 12, s. 1403-1419 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000900>
- [8] VIK, R. Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu. *Electroscope*. 2009, č. 3.

[9] Pictures for the press. POLYIC, The chip printers. [online]. [cit. 2014-02-15]. Dostupné z: <http://www.polyic.com/press-news-events/pictures-for-the-press.html>

[10] RUIZ-HITZKY, E. a A. VAN MEERBEEK. Chapter 10.3 Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite. [online]. s. 583 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01018-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572435205010184>

[11] *Kompozitní materiály* [online]. Praha [cit. 2013-11-10]. Dostupné z: [http://umi.fs.cvut.cz/files/6\\_kompozitni-materialy.pdf](http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf). Studijní materiál. České vysoké učení technické.

[12] SUDHA, J.D., S. SIVAKALA, R. PRASANTH, V.L. REENA a P. RADHAKRISHNAN NAIR. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties. *Composites Science and Technology* [online]. 2009, vol. 69, 3-4, s. 358-364 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.10.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353808004260>

[13] SONG, Dong Hyun, Hyung Min LEE, Ki-Ho LEE a Hyoung Jin CHOI. Intercalated conducting polyaniline–clay nanocomposites and their electrical characteristics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2008, vol. 69, 5-6, s. 1383-1385 [cit. 2013-09-19]. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.10.055. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369707006464>

[14] DO NASCIMENTO, Gustavo M., Vera R.L. CONSTANTINO, Richard LANDERS a Marcia L.A. TEMPERINI. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. *Polymer* [online]. 2006, vol. 47, issue 17, s. 6131-6139 [cit. 2013-09-22]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.06.036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106007312>

[15] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. 1. vyd. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.

[16] MEYER, Ernst, Hans J HUG a Roland BENNEWITS. *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. Berlin: Springer, 2004, x, 210 s. ISBN 35-404-3180-2

- [17] DESHPANDE, Aparna a Brian J. LEROY. Scanning probe microscopy of graphene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[online]. 2012, vol. 44, issue 4, s. 743-759 [cit. 2013-09-22]. DOI: 10.1016/j.physe.2011.11.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947711004218>
- [18] Standard AFM probes. NT-MDT. *Force Microscopy for Nanotechnology, Scientific Research & Education* [online]. 2014 [cit. 2014-04-11]. Dostupné z: <http://www.ntmdt-tips.com/text/general-information>
- [19] JANDT, Klaus D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces. *Surface Science* [online]. 2001, vol. 491, issue 3 [cit. 2014-02-04]. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01296-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039602801012961>
- [20] DOS SANTOS FERREIRA, Olavio, GELINCK, Dennis DE GRAAF a Hartmut FISCHER. Adhesion experiments using an AFM—Parameters of influence. *Applied Surface Science* [online]. 2010, vol. 257, issue 1, s. 48-55 [cit. 2014-03-29]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.06.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210008500>
- [21] MUNZAR, Martin a Tomáš ČERNOHORSKÝ. Testování mechanických vlastností nanomateriálů. *CHEMagazín*. 2009, XIX, č. 4, s. 8-10.
- [22] SHAHIN, V. Glucocorticoids remodel nuclear envelope structure and permeability. *Journal of Cell Science* [online]. 2005-07-01, vol. 118, issue 13 [cit. 2014-02-03]. DOI: 10.1242/jcs.02429. Dostupné z: <http://jcs.biologists.org/cgi/doi/10.1242/jcs.0242>
- [23] OHLÍDAL, Ivan, Daniel FRANTA a Petr Klapetek. Měření nanodrsnosti pomocí optických metod a mikroskopie atomární síly. In: *Kvalita a GPS 2005: sborník přednášek z mezinárodní konference v oboru měření délek, geometrických veličin a struktury povrchu: Brno, 20. a 21. září 2005*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005. ISBN 80-214-3033-8. DOI: 80-214-3033-8.
- [24] DE OLIVEIRA, R.R.L., D.A.C. ALBUQUERQUE, T.G.S. CRUZ, F.M. YAMAJI a F.L. LEITE. *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications*. Chorvatsko: InTech, 2012, 147 - 174. ISBN 978-953-51-0414-8.

- [25] VETUSHKA, Aliaksei. *Lokální vodivostní měření jemných nanostruktur pomocí mikroskopie atomárních sil* [online]. Praha [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://cfvk.cz/files/abstrakty-7cfvk/Vetushka-C-AFM.pdf>. Abstrakt. Fyzikální ustav AV ČR.
- [26] Morávková, Zuzana ; Trchová, Miroslava ; Stejskal, Jaroslav. In-situ growth of thin polyaniline film on silicon and gold substrates - a spectroscopic study. In *10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*. Durham : Durham University, 2013. P140.
- [27] MEZDOUR, D, M TABELLOUT, C Vanga BOUANGA a S SAHLI. Electrical properties of polyamide/polyaniline composite films. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2009-08-01, vol. 183, issue 1, s. 012017- [cit. 2014-03-29]. DOI: 10.1088/1742-6596/183/1/012017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210008500>
- [28] Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Pavlína PEIKERTOVÁ, Josef SVATUŠKA, Vítězslav STÝSKALA, Vlastimil MATĚJKA, Vladimír VAŠINEK a Pavla ČAPKOVÁ. Monitoring conductivity and optical homogeneity during the growth of polyaniline thin films. *Thin Solid Films* [online]. 2013, vol. 537, s. 58-64 [cit. 2014-02-18]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.048. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013006822>
- [29] LACH-NER S.R.O. *Čisté chemikálie a specializované služby, profesionalita, péče a partnerství* [online]. [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/>
- [30] NT-MDT. *Solver NEXT Brochure*. Rusko, 2009
- [31] BURNHAM, N A, X CHEN, C S HODGES, G A MATEI, E J THORESON, C J ROBERTS, M C DAVIES a S J B TENDLER. Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers. *Nanotechnology* [online]. 2003-01-01, vol. 14, issue 1, s. 1-6 [cit. 2014-02-18]. DOI: 10.1088/0957-4484/14/1/301. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210008500>
- [32] CAPPELLA, B. a G. DIETLER. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* [online]. 1999, vol. 34, 1-3, s. 1-104 [cit. 2014-04-01]. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5